COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-ET-ONZIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-AOÛT 1970



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1970

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Susceptibilité et pouvoir rotatoire magnétiques de quelques orthovanadates alcoyliques.* Note (*) de Mlle **Claudine Pascal**, M. **Robert Choukroun**, Mme **Danièle Gervais** et M. **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie.

La susceptibilité et la rotation magnétiques de quelques orthovanadates alcoyliques $VO(OR)_3$ ont été mesurées et comparées à celles d'autres composés covalents du vanadium V et du titane IV. Dans tous ces cas un paramagnétisme indépendant de la température, perceptible au niveau des liaisons issues de l'élément de transition, accompagne une rotation magnétique négative et une dispersion anormale.

Poursuivant l'étude des propriétés magnétiques et magnétooptiques des composés covalents du titane IV [(1) à (4)] et du vanadium V(5) nous nous sommes intéressés au cas des orthovanadates alcoyliques $VO(OR)_3$.

Nous avons ainsi préparé ceux de ces composés où R = *n*-propyle, *i*-propyle, *n*-butyle, *n*-amyle, en faisant réagir V_2O_5 sur l'alcool correspondant, en présence de benzène (6), par ébullition prolongée (4 h à 3 jours) à reflux avec élimination continue de l'eau formée dans la réaction (8). Après deux distillations, les substances sont des liquides incolores ou jaune clair dont les constantes physiques sont en bon accord avec les données de la bibliographie (tableau I).

Tableau I.

Composés $VO(OR)_3$. R =	d_4^{20} mes.	d_4^t litt.	n_D^{20} mes.	n_D^t litt.	É/p mes.	É/p litt.
n-propyle...	1,0857	$1,0752^{25}$ (15)	1,4998	$1,4953^{25}$ (15)	$84/10^{-3}$ mm	–
i-propyle...	1,0384	$1,0324^{25}$ (15)	1,4820	$1,478^{25}$ (15)	61/0,25	102/9 (7)
n-butyle....	1,0376	$1,034^{20}$ (8)	1,4915	$1,4903^{20}$ (8)	$93/10^{-3}$	126–128/2 (8)
n-amyle....	1,0084	$1,005^{20}$ (8)	1,4885	$1,4867^{20}$ (8)	$123/10^{-3}$	153–155/2 (8)

L'analyse qui a porté sur le vanadium, le carbone et l'hydrogène a donné les résultats rapportés dans le tableau II. Le vanadium a été dosé par gravimétrie de V_2O_5.

Il est à noter que ces composés sont monomères (7).

SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES. — Les aimantations magnétiques molaires χ_M, exprimées en u. é. m. C. G. S., sont rassemblées dans le tableau III (2e colonne). Si l'on soustrait de ces valeurs la susceptibilité due aux trois radicaux alcoxy (9), soit $3\chi_{OR}$ (3e colonne), on peut atteindre $\chi_{V(O)O_3}$, module propre au groupement vanadate.

TABLEAU II.

Composés VO (OR)₃. R =	% C.		% H.		% V.	
	exp.	théor.	exp.	théor.	exp.	théor.
n-propyle	44,35	44,26	8,62	8,78	20,80	20,90
i-propyle	44,35	–	8,60	–	20,87	–
n-butyle	50,57	50,36	9,57	9,44	17,70	17,80
n-amyle	55,00	54,90	9,89	10,06	15,40	15,55

Le résultat essentiel qui apparaît en examinant le tableau III est que ce module présente une valeur positive (4e colonne) comme celui des groupements titanates des orthotitanates alcoyliques [$+ 6.10^{-6}$ pour les composés monomères (1)]. Mais l'importance de ce paramagnétisme indépendant de la température est, ici, beaucoup plus considérable ($+28,5.10^{-6}$).

TABLEAU III.

Composés. VO (OR)₃.	$10^6.\chi_M$.	$10^6.3\chi_{OR}$.	$10^6.\chi_{(V(O)O_3)}$.
R = *n*-propyle	— 90,5	—118,5	+28
i-propyle	— 94	—122	+28
n-butyle	—124,5	—152,5	+28
n-amyle	—158	—187,5	+29,5

Si l'on retranche, du module ainsi déterminé pour le groupement vanadate, la contribution diamagnétique, calculée par Baudet (10), apportée par les doublets libres sur les atomes d'oxygène et par la proportion correspondante des électrons internes de ces atomes, on fait apparaître χ^*, la susceptibilité vraie des quatre liaisons issues du vanadium, c'est-à-dire conformément à la systématique de Pascal, Gallais et Labarre (9)

$$\chi^* = 3\chi\left(\frac{V}{5} - \frac{O}{2}\right) + \chi\left(\frac{V}{5} - \frac{O}{1}\right)_\sigma + \chi\left(\frac{V}{5} - \frac{O}{1}\right)_\pi,$$

soit

$$\chi^* = [+ 28,5 + 3[(1,78) + (0,04)] + 2[(1,78) + 0,04)]].10^{-6} = + 37,6.10^{-6}.$$

Il est actuellement impossible d'aller plus loin et de distinguer la part apportée à χ^* par chacun de ces types de liaison.

Dans le tableau IV, ce résultat a été rapproché de ceux que l'on peut obtenir, par un calcul analogue, dans le cas d'autres composés covalents du titane IV et du vanadium V.

On peut constater, en examinant ce tableau, que toutes les valeurs de χ^* sont positives et que l'importance de ce paramagnétisme indé-

TABLEAU IV.

Molécules ou groupements.	$10^6.\chi$.	$10^6.\chi^*$.
$TiCl_4$	—40,4 (3)	+11,8
(TiO_4) (a)	+ 6 (1)	+13,3
$(TiCl_3O)$ (b)	—30,5 (4)	+10,5
$VOCl_3$	—10 (5)	+31,0 (5)
$(V(O)O_3)$ (c)	+28,5	+37,6

(a) Dans les orthotitanates alcoyliques monomères $Ti(OR)_4$.
(b) Dans les trichloromonoalcoxytitanes $TiCl_3OR$.
(c) Dans les orthovanadates alcoyliques $VO(OR)_3$ (ce travail).

TABLEAU V.

Composés $VO(OR)_3$.	ρ_M.	$3\rho_{OR}$.	$\rho_{V(O)O_3}$.
R = *n*-propyle	633	725	—92
i-propyle	665	752	—87
n-butyle	851	939	—88
n-amyle	1073	1166	—93

pendant de la température est environ trois fois plus grande pour les composés du vanadium V que pour ceux du titane IV.

EFFET FARADAY. — Les rotations magnétooptiques molaires, ρ_M, mesurées à 20°C, pour la radiation jaune du mercure $\lambda = 578$ nm et exprimées en microradians, ont été rassemblées dans le tableau V (2e colonne).

Si l'on soustrait de ces valeurs, la contribution magnétooptique due aux trois radicaux alcoxy [11], soit $3\rho_{OR}$, on peut atteindre $\rho_{V(O)O_3}$, la rotation propre au groupement vanadate des orthovanadates alcoyliques et qui présente, on le voit (4e colonne), une valeur négative d'environ — 90 µrd.

Dans le tableau VI, nous avons rapproché ce résultat des autres données antérieurement obtenues dans l'étude d'autres composés covalents du titane IV et du vanadium V (2e colonne).

Dans la 3e colonne, nous avons indiqué les valeurs de ρ^*, grandeur « vraie » calculée en retranchant de la rotation de la molécule ou du groupement, la contribution magnétooptique apportée par les doublets libres des atomes de chlore et déterminée par Gallais, Labarre et de Loth [12]. (Les doublets des atomes d'oxygène n'entrent pas en ligne de compte, leur rotation étant pratiquement négligeable.)

Les résultats ainsi obtenus pour ρ^* ne conduisent pas, ici, à un regroupement des valeurs suivant la nature du métal central comme cela était apparu pour χ^*. Il n'y a pas lieu de s'en étonner car tous ces édifices, qui sont de symétrie élevée (T_d ou C_{3v}) et dont la première bande d'absorption, de longueur d'onde λ_0, se trouve assez proche du visible, présentent

TABLEAU VI.

Molécules ou groupements.	ρ.	ρ*.	λ_0 (nm).	$\frac{\rho_{546}}{\rho_{578}}$ (d).
$TiCl_4$ (13)..........	—532	—760	287	1,24
(TiO_4) (a) (1).......	—216	—216	235	1,18
($TiCl_3O$) (b) (4).....	—341	—512	263	1,27
$VOCl_3$ (5)..........	—802	—973	344	1,35
(V (O) (O_3)) (c).....	— 92	— 92	244	1,34

(a) Dans les orthotitanates alcoyliques monomères $Ti(OR)_4$.
(b) Dans les trichloromonoalcoxytitanes $TiCl_3OR$.
(c) Dans les orthovanadates alcoyliques $VO(OR)_3$ (ce travail).
(d) Valeur « normale » : $\rho_{546}/\rho_{578} = 1,13$.

des coefficients de dispersion s'écartant très sensiblement des valeurs « normales » (4e et 5e colonnes du tableau VI) et une rotation d'autant plus négative que le domaine spectral étudié se rapproche davantage de la région d'absorption [(3), (5), (14)].

Il n'en demeure pas moins qu'une grande similitude apparaît entre les propriétés magnétiques et magnétooptiques de ces édifices et ceci particulièrement en ce qui concerne le signe positif de la susceptibilité magnétique accompagnant le signe négatif de l'effet Faraday. Ce caractère de l'effet Faraday et l'existence d'une dispersion anormale permettent d'ailleurs de penser qu'il existe aussi de grandes analogies entre les structures électroniques correspondantes, notamment entre les premiers états excités.

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) D. GERVAIS, R. CHOUKROUN, J.-F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 649.
(2) D. GERVAIS et R. CHOUKROUN, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1078.
(3) D. GERVAIS, M. BASSO-BERT, R. CHOUKROUN, J.-F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 257.
(4) R. CHOUKROUN et D. GERVAIS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1233.
(5) D. GERVAIS et R. CHOUKROUN, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(6) W. PRANDTL et L. HESS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 82, 1913, p. 103.
(7) R. K. MITTAL et R. C. MEHROTRA, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 332, 1964, p. 189.
(8) N. F. ORLOV et M. G. VORONKOV, *Bull. Acad. Se. U.R.S.S.*, 1959, p. 933.
(9) P. PASCAL, F. GALLAIS et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.
(10) J. BAUDET, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 228.
(11) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.
(12) F. GALLAIS, J.-F. LABARRE et PH. DE LOTH, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 247.
(13) R. DE MALLEMANN et F. SUHNER, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 546.
(14) B. BRIAT, J. C. RIVOAL et R. H. PETIT, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 463.
(15) F. CARTAN et C. N. COUGHLAN, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1756.

(Département de Chimie inorganique,
38, rue des Trente-Six-Ponts,
31-Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Ordres des liaisons* X———Y *des halogénocomplexes* XY_4 *de symétrie* T_d, *calculés dans le cadre de douze champs de force différents.* Note (*) de MM. **Edgar Wendling** et **Saâd Mahmoudi**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude, dans le cadre du champ de forces de valence généralisé, des ordres des liaisons X———Y des halogénocomplexes XY_4 tétraédriques révèle que les effets néphélauxétique et de rétrodonation contribuent généralement tous deux au renforcement des liaisons X———Y.

Siebert ([5]) a proposé la relation

$$N = \frac{f_N}{f_1} \qquad (0 < N < 1{,}5) \tag{1}$$

pour calculer l'*ordre* N d'une liaison X———Y de *constante de force de valence* f_N. f_1, constante de force de la liaison X — Y *hypothétique covalente simple* correspondante, est obtenue grâce à la « *règle du produit* » :

$$f_{1\,(\mathrm{mdyn/\AA})} = 7{,}20\, p_X p_Y, \tag{2}$$

$p_{X\ \mathrm{ou}\ Y} = Z_{X\ \mathrm{ou}\ Y}/n^3_{X\ \mathrm{ou}\ Y}$: incréments atomiques;
$Z_{X\ \mathrm{ou}\ Y}$: numéro atomique de X ou Y;
$n_{X\ \mathrm{ou}\ Y}$: nombre quantique principal des électrons de valence de X ou Y.

Récemment, Siebert ([6]) a remplacé (1) par une formule améliorée :

$$N = 0{,}57\frac{f_N}{f_1} + 0{,}43\sqrt{\frac{f_N}{f_1}}. \tag{3}$$

Cette méthode conduit à des valeurs d'ordre en accord avec celles obtenues par la *méthode des orbitales moléculaires* ([6]).

Certains auteurs [([5]), ([3])] ont comparé des ordres de liaisons *différentes* calculés dans le cadre de champs de force (C. F.) aussi *peu semblables* que le C. F. d'Urey-Bradley et le C. F. de valence généralisé (C. F. V. G.). Il nous a semblé intéressant de vérifier si une telle comparaison est significative.

Nous avons donc calculé grâce à (3) les ordres des liaisons X———Y de 41 halogénocomplexes tétraédriques XY_4 dans le cadre de 12 C. F. (I à XII) décrits ailleurs ([7]) (tableau I).

N. B : Pour Hg, Tl et Pb, p_X a été pris respectivement égal à 0,454, 0,385 et 0,352.

Dans le tableau I, nous avons ordonné les C. F. par valeurs moyennes décroissantes de f_{XII}/f_i (i = I, ..., XII) (f_i, constante de valence calculée dans le cadre du C. F. i). Ces valeurs ainsi que les intervalles de confiance correspondants (P = 0,05; en italique) figurent dans le tableau II.

Comme (1) et (3) sont équivalentes en première approximation, on constate que seuls, les C. F. approchés I et IX, non satisfaisants d'après d'autres critères ([7]), conduisent à des constantes f_N et à des ordres N voisins de ceux obtenus avec le C. F. V. G. XII. f_{XII} et N_{XII} diffèrent significati-

TABLEAU I.

Gpts.	III	XI	IV	V	VI	VIII	VII	IX	XII	I	II	X
CF_4	0,57		0,80	0,81	0,79	0,75	0,73		1,11	0,96	1,05	1,40
BF_4^-	0,57		0,67	0,68	0,66	0,63	0,62		0,95	0,80	0,87	1,24
BeF_4^{--}	0,46		0,50	0,50	0,49				0,68	0,57	0,60	0,89
CCl_4	0,48		0,66	0,67	0,64	0,64	0,62		0,99	0,76	0,81	1,23
CBr_4	0,42		0,61	0,62	0,60	0,62	0,60		0,97	0,66	0,69	1,11
CI_4	0,31		0,54	0,55	0,52	0,58	0,55		0,93	0,59	0,62	1,03
SiF_4	1,27	1,27	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,35	1,39	1,39	1,47	1,53
PCl_4^+	1,16	1,18	1,20	1,20	1,19	1,19	1,18	1,22	1,35	1,30	1,39	1,56
$SiCl_4$	1,06	1,07	1,09	1,09	1,09	1,08	1,08	1,12	1,23	1,18	1,25	1,45
$AlCl_4^-$	0,79	0,82	0,80	0,80	0,80	0,82	0,81	0,85	0,93	0,88	0,94	1,14
PBr_4^+	0,87	0,90	0,96	0,96	0,94	0,85	0,86	0,88	1,10	0,98	1,03	1,09
$SiBr_4$	0,97	0,99	1,00	1,01	1,00	0,99	0,98	0,97	1,19	1,04	1,10	1,33
SiI_4	0,92	0,95	0,96	0,96	0,95	0,95	0,94	0,91	1,18	0,97	1,03	1,26
GeF_4	1,18	1,17	1,19	1,19	1,20	1,20	1,21	1,27	1,27	1,30	1,34	
$AsCl_4^+$	1,17	1,22	1,23	1,23	1,22	1,23	1,23	1,29	1,31	1,32	1,39	1,45
$GeCl_4$	1,04	1,05	1,06	1,06	1,06	1,06	1,06	1,14	1,15	1,18	1,24	1,34
$GaCl_4^-$	0,82	0,82	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,91	0,92	0,94	0,99	
$ZnCl_4^{--}$	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,65	0,66	0,67	0,70	
$GeBr_4$	0,95	0,96	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	1,00	1,07	1,04	1,10	1,25
$GaBr_4^-$	0,75	0,75	0,76	0,76	0,76	0,75	0,75	0,80	0,86	0,84	0,88	1,07
$ZnBr_4^{--}$	0,50	0,50	0,49	0,49	0,49	0,50	0,50	0,54	0,59	0,57	0,60	0,80
GeI_4	0,92	0,94	0,94	0,94	0,94	0,95	0,94	0,96	1,06	0,98	1,04	1,18
GaI_4^-	0,72	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,75	0,85	0,78	0,83	1,05
ZnI_4^{--}	0,49	0,49	0,48	0,49	0,49	0,49	0,49		0,60	0,54	0,57	0,82
$SbCl_4^+$	1,09	1,19	1,19	1,19	1,18	1,18	1,19	1,23	1,24	1,25	1,32	1,31
$SnCl_4$	1,19	1,19	1,21	1,21	1,22	1,22	1,22	1,29	1,29	1,32	1,36	
$InCl_4^-$	0,91	0,90	0,91	0,91	0,92	0,91	0,91	1,00	1,00	1,03	1,07	
$SnBr_4$	1,11	1,13	1,14	1,14	1,14	1,14	1,14	1,19	1,21	1,22	1,26	1,35
$InBr_4^-$	0,89	0,88	0,88	0,88	0,89	0,89	0,89	0,95	0,97	0,98	1,01	1,14
$CdBr_4^{--}$	0,59	0,60	0,59	0,59	0,59	0,59	0,59	0,67	0,68	0,69	0,72	
SnI_4	1,07	1,08	1,09	1,09	1,08	1,09	1,09	1,12	1,16	1,14	1,19	1,28
InI_4^-	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,91	0,95	0,93	0,97	1,16
CdI_4^{--}	0,61	0,62	0,60	0,60	0,60	0,61	0,61	0,66	0,69	0,68	0,70	0,90
$PbCl_4$	1,13	1,20	1,20	1,20	1,19	1,19	1,20	1,24	1,24	1,26	1,29	
$TlCl_4^-$	0,89	0,81	0,81	0,81	0,84	0,82	0,81	0,94	0,94	0,99	1,00	
$HgCl_4^{--}$	0,40	0,64	0,65	0,65	0,65	0,64	0,66	0,69	0,70	0,72	0,83	
$PbBr_4$	1,09	1,10	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,19	1,19	1,22	1,26	
$TlBr_4^-$	0,88	0,87	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,95	0,95	0,98	1,00	
PbI_4	1,02	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,08	1,10	1,11	1,14	1,24
TlI_4^-	0,82	0,81	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	0,89	0,91	0,93	0,96	1,10
HgI_4^{--}	0,49	0,45	0,46	0,45	0,47	0,46	0,46	0,59	0,60	0,62	0,75	

vement (5 à 19 %) de f_i et N_i pour tous les autres C. F. i, y compris ceux qui avaient été jugés acceptables d'après (7).

Ainsi, un bon accord, pour une même molécule, entre ordres calculés dans le cadre de divers C. F. simplifiés et l'ordre obtenu avec le C. F. V. G. constitue une condition nécessaire mais insuffisante pour que ces C. F. simplifiés soient physiquement plausibles et, pour les halogénocomplexes T_d, il est injustifié de comparer deux ordres obtenus, l'un à partir d'un C. F. d'Urey-Bradley (IV, VII) et l'autre à partir du C. F. V. G. XII.

TABLEAU II.

i	III ~	XI ~	IV ~	V ~	VI ~	VIII ~	VII>>	IX ~	XII ~	I >	II>>>	X
f_{XII}/f_i	1,15	1,14	1,14	1,14	1,13	1,13	1,13	1,01	1,00	0,99	0,95	0,81
	0,09	*0,08*	*0,11*	*0,11*	*0,11*	*0,10*	*0,11*	*0,02*	–	*0,07*	*0,05*	*0,15*

Certains C. F. (VII, VIII et IX) conduisent à deux solutions (7) : *seule, l'une est acceptable du point de vue physique.* Le choix de la meilleure solution passe pour difficile (7). Or, on repère aisément la moins mauvaise des solutions en comparant les ordres obtenus pour les C. F. VII, VIII et IX à ceux obtenus pour des C. F. voisins [IV, VI, et XII respectivement (7)] qui ne

conduisent qu'à une solution unique. Pour VI par exemple, on calcule les ordres moyens suivants en fonction de la charge de XY_4 (intervalles de confiance pour P = 0,05 en italique) :

+ : 1,14 (*0,41*)/0 : 0,99 (*0,47*)/— : 0,82 (*0,17*)/—— : 0,54 (*0,16*)

Pour VIII, on calcule avec l'une des solutions :

+ : 1,11 (*0,55*)/0 : 0,99 (*0,45*)/— : 0,83 (*0,13*)/—— : 0,55 (*0,16*)

et avec l'autre :

+ : 0,44 (*0,11*)/0 : 0,34 (*0,14*)/— : 0,22 (*0,08*)/—— : 0,14 (*0,32*).

On obtient des résultats similaires en comparant IV et VII ou bien IX et XII. Ainsi, la moins plausible des deux solutions conduit toujours à des ordres donc aussi à des constantes f_N anormalement bas.

Dans le tableau III, figurent les valeurs moyennes des rapports des constantes et des ordres des « molécules » indiquées en tête de tableau.

TABLEAU III.

	$\frac{UY_4^+}{XY_4}$.	$\frac{VY_4^-}{XY_4}$.	$\frac{WY_4^{--}}{XY_4}$.	$\frac{XF_4^c}{XI_4^c}$.	$\frac{XCl_4^c}{XI_4^c}$.	$\frac{XBr_4^c}{XI_4^c}$.
f_N..	1,08 (*0,44*)	0,75 (*0,13*)	0,48 (*0,20*)	3,30 (*0,15*)	1,65 (*0,19*)	1,33 (*0,12*)
N..	1,03 (*0,33*)	0,80 (*0,06*)	0,57 (*0,05*)	1,19 (*0,04*)	1,09 (*0,09*)	1,02 (*0,07*)

Nous n'envisageons que le C. F. V. G., le plus plausible du point de vue physique. UY_4^+, XY_4, VY_4^-, et WY_4^{--} constituent des *familles isoélectroniques*. *c* désigne la charge du groupement. De ce tableau, se dégagent les *lois empiriques*

(4) f_N ou N(U ou V ou $WY_4^{+\text{ ou }-\text{ ou }--}$)/$f_N$ ou N(XY_4) = Cte(U ou V ou W),

(5) f_N ou N(XF ou Cl ou Br_4^c)/f_N ou N(XI_4^c) = Cte′(F ou Cl ou Br),

qui sont mieux suivies pour les ordres que pour les constantes de force [intervalles de confiance (P = 0,05; en italique) plus petits pour les premiers].

Pour les lois (4), nous proposons l'interprétation suivante : soit, par exemple, WY_2 la molécule neutre correspondant à WY_4^{--}. Admettons que le produit de f_N ou de N par le nombre d'électrons de liaison dans WY_2 et WY_4^{--} soit constant. On a donc

(6) $$4\{f_N \text{ ou } N(WY_2)\} = 8\{f_N \text{ ou } N(WY_4^{--})\}.$$

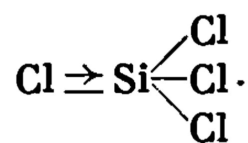
Si de plus, f_N ou N(WY_2) est voisin de f_N ou N de XY_4, molécule isoélectronique de WY_4^{--}, on a aussi

(7) $$4\{f_N \text{ ou } N(XY_4)\} \simeq 8\{f_N \text{ ou } N(WY_4^{--})\}.$$

En généralisant ce raisonnement, les divers rapports attendus pour UY_4^+/XY_4, VY_4^-/XY_4 et WY_4^{--}/XY_4 sont respectivement 10/8 = 1,25, 6/8 = 0,75 et 4/8 = 0,50. On retrouve ainsi très approximativement les rapports expérimentaux.

Les lois (5) s'interprètent partiellement par la règle du produit. Admettons que pour $c = 0$, les liaisons X-halogène se rapprochent de liaisons covalentes simples. Les rapports de constantes attendus pour XF_4/XI_4, XCl_4/XI_4 et XBr_4/XI_4 seraient alors respectivement $p_F/p_I = 2{,}65$, $p_{Cl}/p_I = 1{,}48$ et $p_{Br}/p_I = 1{,}29$. Les lois (4) s'appliquant aussi, ces rapports doivent être indépendants de *c*. L'expérience le confirme. Par contre, les valeurs expérimentales des rapports sont supérieures à celles prévues ci-dessus et elles s'en écartent de plus en plus lorsqu'on passe des bromo- aux fluorocomplexes Il en résulte une augmentation moyenne d'ordre de 2,9 et 19 % respectivement en passant des iodo- aux bromo-, chloro- et fluorocomplexes. D'après l'*effet néphélauxétique* (²), la *charge négative partielle* portée par l'halogène et donc aussi la polarité de la liaison X-halogène augmentent progressivement de X = I à X = F. Or, polarité accrue et *contraction* vont de pair comme l'indique la formule, à présent démontrée (¹), de Schomaker-Stevenson. Cette contraction entraîne une augmentation croissante d'ordre, des iodo- aux fluorocomplexes.

Si l'effet néphélauxétique jouait seul un rôle, les ordres seraient voisins de 1 dans tous les iodocomplexes neutres : manifestement, ils dépassent 1 (de 6 à 18 %) pour tous ces iodures, CI_4 excepté. Or, les atomes centraux Si, Ge, Sn et Pb sont tous en mesure de fonctionner comme *accepteurs* π par l'intermédiaire d'*orbitales* 3*d*, 4 *d*, 5 *d* et 6 *d* *vacantes* dans leur couche de valence. Dans des cas similaires, on peut admettre (⁴) la formation de liaisons $d\pi - p\pi$ par *rétrodonation* d'électrons des orbitales $p\pi$ pleines des coordinats halogéno- aux orbitales vacantes $d\pi$ de l'élément central. Pour $SiCl_4$ par exemple, il y aurait *résonance* entre quatre structures telles que



La formation de ces liaisons π augmente évidemment l'ordre de liaison.

(*) Séance du 1ᵉʳ juin 1970.

(¹) J. Chantelot et G. Mesnard, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 284.

(²) C. K. Jørgensen, *Intern. J. Quantum Chem.*, 1, 1967, p. 191.

(³) M. J. F. Leroy, *Thèse d'État*, Strasbourg, 1968.

(⁴) C. S. G. Phillips et R. J. P. Williams, *Inorganic Chemistry*, The Clarendon Press, Oxford, 1966.

(⁵) H. Siebert, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 273, 1953, p. 170 et 274, 1953, p. 34.

(⁶) H. Siebert, *Anorg. u. allgem. Chem. in Einzeldarstellungen*, Band VII, Springer Verlag, Berlin, 1966.

(⁷) E. Wendling et S. Mahmoudi, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2089; *Rev. Chim. Min.*, 1970 (à paraître); *Bull. Soc. Chim.*, 1970 (à paraître).

(Faculté des Sciences d'Alger,
Département de Chimie,
Laboratoire de Chimie minérale physique,
2, *rue Mourad Didouche,*
Alger, République Algérienne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de détermination de la structure et de la constante de formation des complexes moléculaires en solution.*

Note (*) de MM. **Bernard Castagna**, **Maurice Guérin** et **Maurice Gomel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Une méthode basée sur la mesure de la polarisation diélectrique de solutions obtenues par addition à un solvant S de quantités croissantes d'un mélange AB, d'un donneur de proton A et d'un accepteur B, permet d'obtenir simultanément et avec une bonne précision, la polarisation molaire du complexe ainsi que sa constante de formation. La structure du complexe peut être déduite de la valeur de la polarisation.

L'intérêt essentiel de l'étude des interactions moléculaires par les méthodes de polarisation diélectrique est d'élucider la structure des complexes par détermination de leur moment dipolaire. Certaines méthodes ont été récemment proposées dans ce but, en particulier par Cleverdon, Collins et Smith (1), Barriol et Weisbecker [(2), (3), (4)]. Une étude systématique des facteurs qui influent sur la structure des complexes par liaison hydrogène nous a conduits à rechercher une méthode qui permette d'examiner des solutions relativement diluées, d'éviter les difficiles extrapolations à dilution infinie, et de réduire les nombreuses opérations expérimentales impliquées généralement par les mesures de polarisation diélectrique.

La méthode que nous proposons est basée sur la mesure de la polarisation diélectrique des solutions obtenues par addition à un solvant S de quantités croissantes d'un mélange AB constitué d'un donneur A, et d'un accepteur B; elle permet d'obtenir simultanément et avec une bonne précision la polarisation totale du complexe P_{AB}, ainsi que sa constante de formation K_{AB}. Cette méthode repose sur le principe suivant :

On attribue à la formation de n_{AB} moles de complexe AB l'écart entre la polarisation mesurée (P_{mes}) et la polarisation calculée par additivité (P_{calc}) pour un mélange A-B-S de fraction molaire initiale f (en A et B); cet écart peut être corrigé des effets dus aux interactions dipôle A-dipôle B.

Dans les relations suivantes, P_A, P_B et P_{AB} désignent respectivement la polarisation totale des constituants A (de masse molaire M_A), B (de masse molaire M_B) et du complexe AB; δ_A et δ_B représentent les variations de P_A et P_B lorsque la fraction molaire passe de la valeur f à $f-x$; x est défini par $x = n_{AB}/\sum n$, $\sum n$ étant le nombre initial de moles de A, B et S dans le mélange A-B-S considéré.

En adoptant l'expression de la polarisation établie par Debye, on peut écrire, ε désignant la constante diélectrique et v le volume massique du mélange A-B-S :

$$P_{mes} = [f(M_A + M_B) + (1-2f) M_S] \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} v$$

$$= (f-x)[(P_A + \delta_A) + (P_B + \delta_B)] + x P_{AB} + (1-2f) P_S,$$

$$P_{calc} = f(P_A + P_B) + (1-2f) P_S,$$

d'où

$$[f(M_A + M_B) + (1-2f) M_S] \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} v - f(P_A + P_B) - (1-2f) P_S + (f-x)(\delta_A + \delta_B) = (P_{AB} - P_A - P_B) x.$$

Soit, en posant $h = (f-x)(\delta_A + \delta_B)$ et $\Delta P = P_{AB} - P_A - P_B$:

$$[f(M_A + M_B) + (1-2f) M_S] \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} v - f(P_A + P_B) - (1-2f) P_S + h = \Delta P x.$$

L'étude préalable de la polarisation diélectrique des mélanges binaires A-S et B-S donnent les fonctions $P_A = \varphi(f)$ et $P_B = \varphi(f)$ ainsi que les termes δ_A et δ_B.

Les valeurs limites de ΔP sont évaluées en attribuant successivement à μ_{AB}, moment du complexe AB, les valeurs $\mu_A + \mu_B$ puis $|\mu_A - \mu_B|$, μ_A et μ_B désignant respectivement les moments dipolaires des molécules A et B.

Entre ces limites, chaque valeur de ΔP permet d'obtenir, pour la série des solutions de AB dans S, une série de valeurs de x, chacune de ces dernières valeurs conduisant à une valeur de K_{AB} (constante de formation du complexe).

Il est possible de démontrer que la valeur de ΔP recherchée est celle qui confère une valeur constante à K_{AB}, quelle que soit la concentration de la solution.

En pratique est retenue la valeur de ΔP qui confère à la série des valeurs de K_{AB} une variance minimale. Hors du minimum, les variations de K_{AB} n'étant pas aléatoires, on peut aussi bien rechercher le minimum de l'étendue de la série des valeurs de K_{AB}. Nous avons vérifié que variance et étendue permettaient d'aboutir au même résultat.

Un traitement numérique ne tenant pas compte de la correction h donne une valeur approchée de ΔP et K_{AB}. Cette valeur de K_{AB} permet alors une évaluation du terme h, conduisant aux valeurs définitives de ΔP et K_{AB}. De la valeur de ΔP ainsi obtenue se déduit celle de μ_{AB} qui donne des informations sur la structure du complexe.

En pratique, ce traitement est effectué sur ordinateur : à partir des grandeurs mesurées (constantes diélectriques et volumes massiques des solutions thermorégularisées), nous parvenons, après élaboration du programme convenable, à la valeur de ΔP qui confère à K_{AB} une variance minimale.

Nous avons éprouvé la validité de la méthode proposée en l'appliquant successivement à des systèmes sans interaction forte, puis à des complexes par liaison hydrogène dont la structure a déjà été déterminée. Dans tous les cas considérés le donneur de proton choisi (pyrrole) est faiblement autoassocié.

Dans le cas de systèmes sans interaction autre que dipôle-dipôle (tel le système tétrahydropyranne-tétrahydrofuranne) on trouve bien une valeur nulle pour x, quelle que soit la concentration.

Cette méthode permet de parvenir, dans le cas des divers autres systèmes à liaison hydrogène examinés, aux valeurs de K_{AB} et μ_{AB} mentionnées ci-dessous. Ces valeurs de μ_{AB} sont comparées aux valeurs que l'on peut calculer $[(\mu_{AB})_{calc}]$ à partir de la structure attribuée au complexe et aux divers moments de liaison. Nous avons retenu une structure linéaire pour le complexe pyrrole-triéthylamine ([5]) et une structure « oblique » pour les complexes pyrrole-éther ([6]) où la liaison N—H se placerait suivant l'axe de l'orbitale occupée par l'une des paires libres de l'atome d'oxygène.

TABLEAU.

Complexe.	Solvant.	$(\mu_{AB})_{mes}$ (Debye).	$(\mu_{AB})_{calc}$ (Debye).	K_{AB} (fraction molaire).
Pyrrole-tétrahydropyranne...	Cyclohexane	$3,3 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	36 ± 4
Pyrrole-tétrahydropyranne...	Tétrachlorure de carbone	$3,25 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	18 ± 4
Pyrrole-tétrahydrofuranne...	Cyclohexane	$3,4 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	42 ± 4
Pyrrole-tétrahydrofuranne...	Tétrachlorure de carbone	$3,25 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$	23 ± 3
Pyrrole-triéthylamine........	Cyclohexane	$3,15 \pm 0,1$	$3,15 \pm 0,1$	44 ± 5

Toutes les mesures ont été effectuées à $(20,00 \pm 0,05)$°C.

Nous retrouvons bien les structures de complexes déjà proposées et les valeurs de K_{AB} obtenues sont compatibles avec celles indiquées par divers auteurs [([6]) à ([9])].

De plus, ces valeurs de K_{AB} se classent suivant un ordre en accord avec le caractère accepteur des bases étudiées et conformément à l'effet connu du solvant CCl_4 [réduction des valeurs de K_{AB} observées au sein de ce solvant ([6]), ([8])].

En conclusion, cette méthode qui repose sur un principe simple paraît conduire au terme d'une expérimentation relativement réduite aux résultats

suivants : d'une part, elle donne avec une bonne précision la structure des complexes de type AB entre un accepteur et un donneur de proton; d'autre part, elle permet d'obtenir des valeurs de constante de formation satisfaisantes.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) D. CLEVERDON, G. B. COLLINS et J. W. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4499.
(2) J. BARRIOL et A. WEISBECKER, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 623.
(3) A. WEISBECKER, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1170.
(4) A. WEISBECKER et C. GINET, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 73.
(5) M. GOMEL et H. LUMBROSO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2206.
(6) M. VEYRET et M. GOMEL, *Comptes rendus*, 256, 1964, p. 4506.
(7) D. M. BERTIN et H. LUMBROSO, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 181.
(8) J. C. LASSEGUES et P. V. HUONG, *Revue du G. A. M. S.*, n° 1, 1969, p. 69.
(9) M. GOMEL et H. LUMBROSO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2212.

(*Laboratoire de Chimie XIII,*
Faculté des Sciences,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers,*
Vienne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Proposition d'une nouvelle hypothèse explicative de la sonoluminescence, des actions chimiques et autres effets de la cavitation de gaz.* Note (*) de MM. **Maurice Degrois** et **Pierre Baldo**, présentée par M. René Lucas.

Nous proposons une nouvelle hypothèse qui semble rendre compte de tous les faits expérimentaux connus sur la sonoluminescence, les effets chimiques, et autres effets engendrés par la cavitation. Cette hypothèse est basée sur l'existence d'un moment dipolaire induit d'impact de la molécule de gaz et sur la présence d'une adsorption de molécules de gaz à la surface liquide. Selon la polarisabilité induite des différents gaz, le gradient électrique à la surface liquide sera plus ou moins abaissé par l'adsorption. Par cette modification de la barrière de potentiel, l'impact des molécules libres du gaz produit la neutralisation d'anions et un transfert électronique vers l'intérieur de la bulle.

Lors d'une compression rapide le gradient en surface dépasse le gradient de « disruption » et produit une décharge ainsi que les effets couramment observés en cavitation. Nous apportons des arguments en faveur de cette hypothèse.

Les hypothèses thermiques, mécaniques ou électriques avancées jusqu'ici ne semblent pas pouvoir interpréter les différents résultats expérimentaux acquis jusqu'à maintenant [(1), (2), (3)]. L'objet de cette Note est de proposer de nouveaux arguments et explications. Nous nous basons sur la polarisation moléculaire électronique d'impact du gaz et sur l'adsorption gazeuse à la surface liquide.

Conditions et mécanisme de la charge d'une bulle. — Le développement de la cavitation a lieu à partir des noyaux de cavitation. Pendant la période de la dépression acoustique, on assiste au grossissement des noyaux et par suite à la formation de nouvelles surfaces libres. Une énergie libre de surface apparaît. Cette énergie produit instantanément une adsorption des molécules gazeuses sur la surface. La valeur de cette adsorption et celle du gradient électrique de surface sont caractéristiques du liquide et du gaz. L'énergie cinétique des molécules non adsorbées est transformée à l'impact en énergie électrique de déformation. Ces molécules acquièrent alors un moment dipolaire induit qui peut être calculé à partir de leur polarisabilité électrique et de la température. (On peut calculer que le potentiel dipolaire d'impact produit au niveau de la couche électronique d'un atome de surface est de l'ordre de quelques volts et donc supérieur au potentiel de neutralisation de certains anions.)

Si la polarisabilité du gaz est faible, les couches d'adsorption seront peu nombreuses et incomplètes, la modification de la barrière de potentiel sera insuffisante. La molécule de gaz rebondissante perdra l'électron au moment de retraverser cette barrière; il n'y aura pas de transfert de charge.

Si la polarisabilité du gaz est grande, l'adsorption en multicouches produira en certains sites une plus longue chaîne de molécules adsorbées et, en ces points, un plus grand abaissement de l'énergie libre de surface. Dans ce cas, une molécule de gaz pourra capter un électron de la surface en neutra-

lisant un anion et l'emporter dans la bulle au moment de son rebondissement; c'est le mécanisme de transfert électronique par impact moléculaire. Tous ces effets produisent très rapidement une charge interne de la bulle par rapport au liquide et une densité volumique de charge.

Conditions et mécanisme de la décharge. — Supposons, dans un liquide, une bulle de gaz de volume constant, ayant une charge interne Q, une densité volumique de charge ρ constante et une d. d. p. par rapport au liquide. Si au cours d'un cycle de la pression ultrasonore la valeur de Q reste constante, ρ varie selon $1/r^3$ (r, rayon instantané de la bulle) et, à la surface, il en résulte une grande variation du gradient. A la compression, le gradient dû à la charge interne augmente, jusqu'au moment où l'on atteint le gradient de disruption. La décharge aura lieu à l'endroit où l'épaisseur de la multicouche adsorbée est la plus grande, et produira une émission lumineuse et un échauffement local plus ou moins grand selon la valeur de la conductibilité thermique du gaz et du liquide. Après la décharge, on tend vers un nouvel équilibre. La recharge de la bulle s'effectue à travers toute sa surface avant qu'une nouvelle décharge se produise lors d'une autre compression. Pour une amplitude de compression donnée, l'intensité d'une décharge dépendra : de la vitesse de compression (liée à la fréquence ultrasonore), du rayon de la bulle et de la valeur de sa charge donc de la valeur de (α).

Principaux arguments en faveur de notre hypothèse. — 1. La sonoluminescence (δ) augmente avec la polarisabilité (α) du gaz, et sa solubilité (S) dans le liquide (le nombre de bulles croît avec la solubilité); elle diminue quand la conductibilité thermique (K) du gaz augmente (*cf.* tableau).

Tableau.

Gaz	He.	Ne.	Ar.	Kr.	Xe.	H_2.	O_2.	N_2.
r (Å)	0,93	1,1	1,54	1,69	1,9	–	–	–
$\alpha.10^{-24}$	0,20	0,37	1,61	2,28	3,55	0,78	1,55	1,71
S_{H_2O} (cm^3/l)	13,8	14,7	37,9	78,8	110,9	18	31,6	16
K	0,336	0,110	0,038	0,021	0,012	0,41	0,06	0,05
M	4	20	39	83	131	2	32	28
$\delta_{u.-v.}$ (4)	1 (?)	18	54	180	540	0	35	45 (?)
δ (5)	5,5	–	95	–	–	–	35	20

Cependant la répartition des valeurs de la sonoluminescence (δ) en ordre croissant pour les différents gaz ne correspond pas à la série croissante de la polarisabilité de ces gaz. Or, le temps d'interaction (τ), molécule de gaz-surface, dépend pour une température donnée de la vitesse moléculaire, donc de la masse moléculaire (M); nous constatons qu'il existe une relation étroite entre la série M, $\propto \tau^2$ et la série δ.

2. En cavitation de vapeur la sonoluminescenee et les effets chimiques sont nuls [6]. Une série de clichés obtenus à différentes intensités ultrasonores montre que la luminescence est localisée dans des régions où l'intensité est comprise entre deux valeurs : le seuil de la cavitation de gaz et le seuil de la cavitation de vapeur [7].

Dans la cavitation de vapeur les molécules de vapeur sont les plus nombreuses; elles s'intègrent aux molécules de gaz et aux électrons et se dissolvent à la condensation (pendant la période de compression) en emportant les charges.

3. Des travaux sur les solutions salines, basiques, acides ou organiques montrent qu'il y a une relation entre la sonoluminescence et la tension superficielle σ [8]. La tension superficielle est une manifestation du gradient électrique de surface et sa valeur varie comme le nombre d'anions adsorbés. Les solutions salines, qui augmentent σ aux faibles concentrations, augmentent la luminescence. Aux fortes concentrations la diminution de la luminescence observée serait due principalement à la diminution du taux de gaz dissous et à la présence de cations à la surface. Les monoalcools, l'éther, l'acétone, les savons et les agents tensioactifs annihilent la luminescence à des concentrations très faibles; ils diminuent le σ de l'eau. Les anions sont alors plus éloignés de la surface (loi de Gibbs) et il est plus difficile d'atteindre le potentiel de décharge anionique. Les bulles ne pourront pas se charger et n'atteindront pas le gradient de disruption.

4. L'existence d'une relation étroite entre l'intensité de la luminescence et le produit du moment dipolaire des liquides et de leur viscosité [9]; la constatation que cette luminescence est liée au moment dipolaire et non à la viscosité par le choix de corps isomères de même viscosité mais de moment dipolaire très différents (dinitrobenzène ortho, para, méta dans le benzène).

5. L'apparition de luminescence en cavitation hydrodynamique avec des pressions de seulement 30 cm de mercure [10]; théoriquement à la pression atmosphérique, il faudrait une variation de pression de un bar dans le liquide pour obtenir l'implosion de la bulle [11].

6. Le spectre de la sonoluminescence est continu, il ne présente pas les raies d'émission du gaz, mais aux fortes concentrations, seulement celles du métal alcalin dissous [12]. L'émission des photons s'effectue en effet à la surface de la bulle et aux fortes concentrations des cations viennent en surface.

7. La distribution spectrale n'est pas celle du corps noir [13], donc l'émission lumineuse ne serait pas produite par un échauffement.

8. La durée des éclairs de luminescence est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-10} s [13]; elle semble être indépendante de la fréquence, du rayon des bulles et de la nature du gaz et du liquide.

9. Le mélange de 12 % de Xe à O_2 et à N_2 augmente de 20 fois la luminescence de ces gaz [13].

10. La très forte sonoluminescence observée dans le mercure (75 000 fois celle de l'eau) [14].

11. L'électrification par l'écoulement d'une poudre sur un métal est beaucoup plus faible dans une atmosphère de H_2 que dans une atmosphère de O_2 ou d'air [15].

Conclusions. — Les connaissances expérimentales relatives aux effets de la cavitation de gaz peuvent s'expliquer par notre hypothèse électrique des décharges microscopiques à la surface des bulles de gaz. Ainsi par exemple : *a.* la sonoluminescence des liquides purs et des solutions est produite par ces décharges superficielles; *b.* les effets chimiques sont dus à ces décharges (formation de H_2, O_2, NO_2, O_3 et de radicaux libres, etc.), et à la réduction des anions adsorbés à la surface des bulles; *c.* dans certains cas, ces décharges peuvent aussi agir comme catalyseur d'une réaction chimique produisant une émission secondaire (chimiluminescence du luminol); *d.* d'autres effets produits pourraient aussi être attribués en grande partie à ces décharges : hémolyse, dépolymérisation, érosions, détonation de liquides explosifs, etc.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) M. Degrois, *L'onde électrique*, n° 490, 1968, p. 3.
(2) M. Degrois et P. Baldo, *Acustica*, 21, n° 4, 1969, p. 222.
(3) M. Degrois et P. Baldo, *Revue d'Acoustique*, 2, n° 8, 1969, p. 339.
(4) R. O. Prudhomme et T. Guilmart, *J. Chim. Phys.*, 1957, p. 336.
(5) R. D. Finch, *Ultrasonics*, April-June, 1963, p. 87.
(6) M. Degrois et B. Badilian, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 837.
(7) K. Negishi, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, n° 7, 1961, p. 1450.
(8) P. Jarman, *Proc. Phys. Soc.*, 73, n° 472, 1959, p. 628.
(9) L. A. Chambers, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 290.
(10) M. Anbar, *Science*, 161, n° 3848, 1961, p. 1343.
(11) E. A. Neppiras, B. E. Noltingk, *Proc. Phys. Soc.*, B, 64, 1951, p. 1032.
(12) P. Gunther, W. Zeil, U. Grisar et E. Heim, *Z. Electrochemie*, 61, 1957, p. 188.
(13) F. B. Peterson et T. P. Anderson, *Phys. of Fluids*, 10, n° 4, 1967, p. 874.
(14) H. Kuttruff, *Acustica*, 12, 1962, p. 230.
(15) D. E. Debeau, *Phys. Rev.*, 66, nos 1-2, 1944, p. 9.

(*Institut National de la Recherche Agronomique,*
Station de Biochimie
et *Physicochimie des Céréales au C.E.R.D.I.A.,*
Le Noyer Lambert, 91-Massy, Essonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude en spectrographie ultraviolette de dérivés du thiazole diversement substitués.* Note (*) de MM. **Alain Friedmann**, **Antoine Cormons** et **Jacques Metzger**, transmise par M. Max Mousseron.

Nous décrivons les spectres ultraviolets de quelques dérivés mono et di-substitués du thiazole en solution dans l'eau, l'acide chlorhydrique et l'éthanol.

1. Introduction. — On décrit les spectres ultraviolets de 14 thiazoles fonctionnels [1] et on observe les effets que la substitution et la nature du solvant peuvent entraîner sur le spectre d'absorption du thiazole.

2. Résultats obtenus. — *a. Effets de solvants.* — Quand on passe de l'eau à l'acide chlorhydrique, on observe en général un effet bathochrome, maximal pour l'éthoxy-5, et un effet hypsochrome pour les dialcoylamino-2 thiazoles. Cette différence peut être attribuée au fait que ces derniers composés possèdent deux sites de protonation.

Au contraire, quand on passe de l'eau ($\mu = 1{,}85$ D) à l'éthanol ($\mu = 1{,}68$ D) moins polaire, on note un effet hypsochrome, sauf pour l'éthoxy-5, avec cependant un effet bathochrome léger pour les diméthylamino-2 et diméthylamino-2 méthyl-4 thiazoles.

Pour déduire des conclusions plus générales sur les effets de solvants, une étude systématique devra être entreprise sur un grand nombre de solvants [2].

b. Effets de substitution. — Le thiazole présente une première bande d'absorption, attribuée à une transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$, située dans l'éthanol vers 233,5 nm et dans l'eau, vers 232,5 nm [3] ainsi qu'une autre bande de même type, vers 205 nm.

Pour les dérivés du thiazole, on retrouve la même structure de spectre, avec bien entendu les déplacements dus à l'influence des substituants [4]; on ne commente pas les bandes situées à des longueurs d'onde inférieures à 220 nm, bien qu'elles figurent dans le tableau.

En règle générale, quels que soient la nature, le nombre et la position des substituants, on observe un effet bathochrome par rapport au thiazole, effet maximal pour les groupements à taux de conjugaison le plus élevé, nitro et diméthylamino. Pour les thiazoles substitués en position 2, l'effet croît dans l'ordre méthoxy, éthoxy, chloro, bromo, avec l'éthanol et l'acide chlorhydrique, mais dans l'eau, il y a inversion entre méthoxy et éthoxy.

Les spectres des chloro-2 et chloro-4 thiazoles sont semblables, ainsi que ceux des bromo-2 et bromo-5.

Pour l'iodo-2 thiazole, on observe un effet hypsochrome important tandis que l'intensité des bandes varie avec le temps; dans l'éthanol, l'épaulement et le maximum sont très voisins [(5), (6), (7)].

TABLEAU.

	Éthanol.		HCl 0,08 N.		Eau.	
Thiazoles.	λ (nm).	ε.	λ (nm).	ε.	λ (nm).	ε.
Chloro-2	211,3	2 400	209,5	2 500	212,3	1 700
	244,5	5 300	245,6	4 500	244,9	4 500
Chloro-4	210 (*e*)	1 500	202,5	1 900	245,1	3 200
	245,6	2 900	245,7	3 100	–	–
Dichioro-2.4	209 (*e*)	2 200	210 (*e*)	–	213 (*e*)	1 600
	257	4 400	257,4	5 000	257,5	3 400
Bromo-2	212,2	2 200	210	2 400	210,5	2 500
	247,6	4 900	248	4 600	248,7	5 000
Bromo-5	222,4	2 600	220,5	1 600	220	2 000
	247,4	4 100	250	3 100	248,5	3 400
Dibromo-2.5	223,2	2 800	220,6	2 500	220,9	3 300
Iodo-2	253	–	–	–	–	–
Méthoxy-2	235,6	4 700	207,5	1 400	240,5	3 600
Éthoxy-2	237,4	4 800	206	900	238,1	3 900
	–	–	242,5	3 500	–	–
Éthoxy-5	210 (*e*)	1 800	208,8	2 400	2100 (*e*)	1 900
	255,2	4 200	272,4	4 000	253,5	3 800
Nitro-2	202,5	–	237	2 800	–	–
	235	–	315,5	3 600	236	3 500
	308	–	–	–	316,4	4 900
Nitro-5	220	–	211,3	3 400	211,5	3 500
	240	–	253,5 (*e*)	3 100	–	6 200
	298,5	–	287,4	5 600	287,4	–
Diméthylamino-2	265,3	9 200	220,9 (*e*)	2 400	228 (*e*)	2 200
	–	–	259,9	10 000	264,5	7 600
Diméthylamino-2 méthyl-4	265,8	3 800	221,5	3 100	228,4	2 700
	–	–	264,4	9 300	265,2	8 400

Enfin on note que l'introduction d'un deuxième substituant en position 4 ou 5 sur un dérivé substitué en position 2 entraîne un effet bathochrome quel que soit le solvant.

3. Appareillage. — Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un appareil du type « Cary 14 » les mesures étant faites avec des cellules de 1 cm à la température ambiante.

4. Résultats expérimentaux. — Les résultats sont consignés dans le tableau.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) A. Friedmann, Travaux en cours.

(2) A. Cormons et A. Friedmann, Étude en cours.

(3) Bryan-Ellis et P. J. F. Griffiths, *Spectrochimica Acta*, 21, 1965, p. 1881.

(4) D. Bouin et A. Friedmann, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1343.

(5) M. Azzaro, *Thèse Sciences*, Marseille, 1962.

(6) J. Cantacuzène, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 475.

(7) G. Travagli, *G. Chim. Ital.*, 78, 1948, p. 592.

(*Laboratoire de Structure et Réactivité*
en Série hétérocyclique,
associé au C. N. R. S.,
Département de Chimie organique A,
Faculté des Sciences,
traverse de la Barasse,
13-*Marseille*, 13e,
Bouches-du-Rhône.)

CATALYSE. — *Exemple de catalyse bifonctionnelle : obtention d'acétone à partir du propène sur molybdate de fer.* Note (*) de MM. **Christian Pralus**, **François Figueras** et **Louis de Mourgues**, transmise par M. Marcel Prettre.

En présence d'eau l'oxydation du propène sur molybdate de fer conduit à l'acétone, alors que sans eau elle mène à l'acroléine. Cette réaction est caractéristique d'une catalyse bifonctionnelle, acide et oxydante, par un seul composé solide; elle implique une étape intermédiaire rapide d'hydratation du propène en isopropanol; cette étape étudiée séparément s'est révélée correspondre à l'équilibre thermodynamique.

L'oxydation catalytique ménagée du propène est considérée jusqu'à maintenant comme une réaction faisant intervenir uniquement les propriétés oxydoréductrices du catalyseur ([1]). Seul Buiten ([2]) a mis en évidence le caractère bifonctionnel, acide et oxydant, d'un solide MoO_3 déposé sur SnO_2 dans la réaction d'oxydation du propène en présence de vapeur d'eau vers 400°C; dans ces conditions l'acétone est le principal produit obtenu. Le schéma réactionnel invoqué implique l'hydratation du propène en alcool isopropylique faisant intervenir l'acidité du solide, suivie de son oxydation en acétone. Nous avons pu observer cette oxydation du propène en acétone sur un catalyseur MoO_3-Fe_2O_3; celui-ci est utilisé industriellement pour l'oxydation du méthanol en formol [([3]), ([4])] et a déjà fait l'objet d'une étude dans notre laboratoire pour l'oxydation du propène en acroléine.

Techniques expérimentales. — La réaction a été effectuée dans un microréacteur dynamique en « pyrex » avec des mélanges oxygène-propène-azote de teneurs variables, le débit global étant maintenu constant. Un système générateur de vapeur d'eau constitué par un saturateur permet l'introduction de pressions connues de ce réactif.

L'analyse est réalisée sur deux chromatographes disposés en série. Le premier à détection catharométrique utilise une colonne de séparation de 2 m de « Porapak Q » à 70°C et permet l'analyse de CO_2, H_2O et C_3H_6. Les produits d'oxydation ménagée : acétaldéhyde, acétone, acroléine et alcool isopropylique, sont détectés par ionisation de flamme sur un second appareil équipé d'une colonne de « Carbowax 20 M » maintenue à 80°C.

Résultats. — L'oxydation du propène en présence de vapeur d'eau est réalisée à 338°C sur un catalyseur à base d'oxydes de molybdène et de fer caractérisé par le rapport atomique Mo/Fe = 1,5. Le produit principal obtenu est l'acétone, accompagnée d'acroléine en quantité variable suivant la pression d'oxygène du milieu.

La cinétique de formation de l'acétone dans cette réaction a été étudiée en faisant varier les pressions partielles des trois réactifs : eau, propène et oxygène (*fig.* 1). Pour l'eau (4 à 22 Torr) et pour le propène (18 à 200 Torr) nous constatons une variation linéaire de la quantité d'acétone formée en

fonction des pressions partielles des deux réactifs considérés. Par contre, pour l'oxygène (11 à 112 Torr) nous atteignons un ordre zéro dès 23 Torr.

Pour des pressions partielles d'oxygène supérieures à 23 Torr, la vitesse peut donc s'écrire sous la forme $v = k P_{H_2O} P_{C_3H_6} (P_{O_2})^0$.

En fonction de la température l'acétone formée passe par un maximum à 240°C (*fig.* 2), température à laquelle l'acroléine et le gaz carbonique commencent à apparaître; au-dessous de 240°C les seuls produits détectés sont l'acétone et l'alcool isopropylique. Comme le montre cette figure la disparition de l'acétone au-dessus de 240°C s'explique par la dégradation

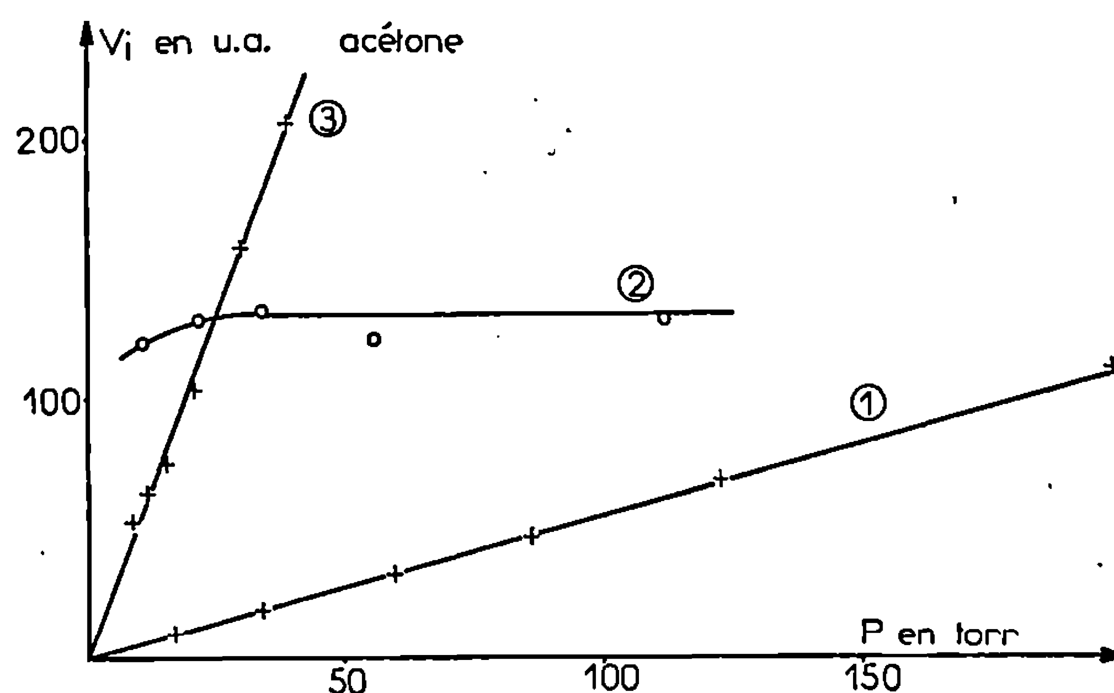


Fig. 1. — Cinétique de formation de l'acétone.

(1) Influence de la pression du propène;
(2) » » » d'oxygène;
(3) » » » de vapeur d'eau.

en CO_2 de ce composé; la réaction d'oxydation complète de l'acétone débute effectivement autour de 240°C comme il a été vérifié dans une expérience séparée.

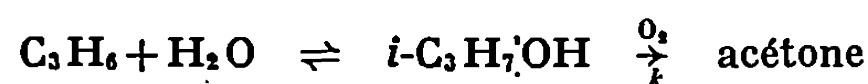
L'hydratation du propène en alcool isopropylique s'effectue sur ce catalyseur au voisinage de 200°C. Comme le taux de conversion ne change plus au-delà d'un certain temps de contact il était normal de penser que l'équilibre thermodynamique était atteint; nous avons vérifié que la pression d'alcool obtenue correspond à celle que l'on peut calculer d'après les valeurs thermodynamiques ($P_{C_3H_6} = 745$ Torr, $P_{H_2O} = 15$ Torr, $P_{alcool} = 0{,}08$ Torr). De plus, en fonction de la température la pression d'alcool formé décroît et l'énergie apparente d'activation obtenue (12,8 kcal/mole) est voisine de l'enthalpie de la réaction



$$C_3H_6 + H_2O \rightleftharpoons i\text{-}C_3H_7OH, \qquad \Delta H = +\,12{,}2\,\text{kcal/mole}.$$

Ces résultats ne traduisent pas un phénomène cinétique mais confirment l'équilibre thermodynamique de l'hydratation.

Le schéma réactionnel proposé par Buiten [2] dans le cas des catalyseurs Mo-Sn-O peut donc être appliqué ici. Les deux réactions consécutives :



$$C_3H_6 + H_2O \rightleftharpoons i\text{-}C_3H_7OH \xrightarrow[k]{O_2} \text{acétone}$$

conduisent en effet à l'équation de vitesse observée :

$$v = k\,P a\, f(P_{O_2}) = k K P_{C_3H_6} P_{H_2O}\, f(P_{O_2}),$$

en admettant qu'en raison de la faible pression de ce réactif la réaction est du premier ordre par rapport à l'isopropanol.

K représente la constante d'équilibre de l'hydratation.

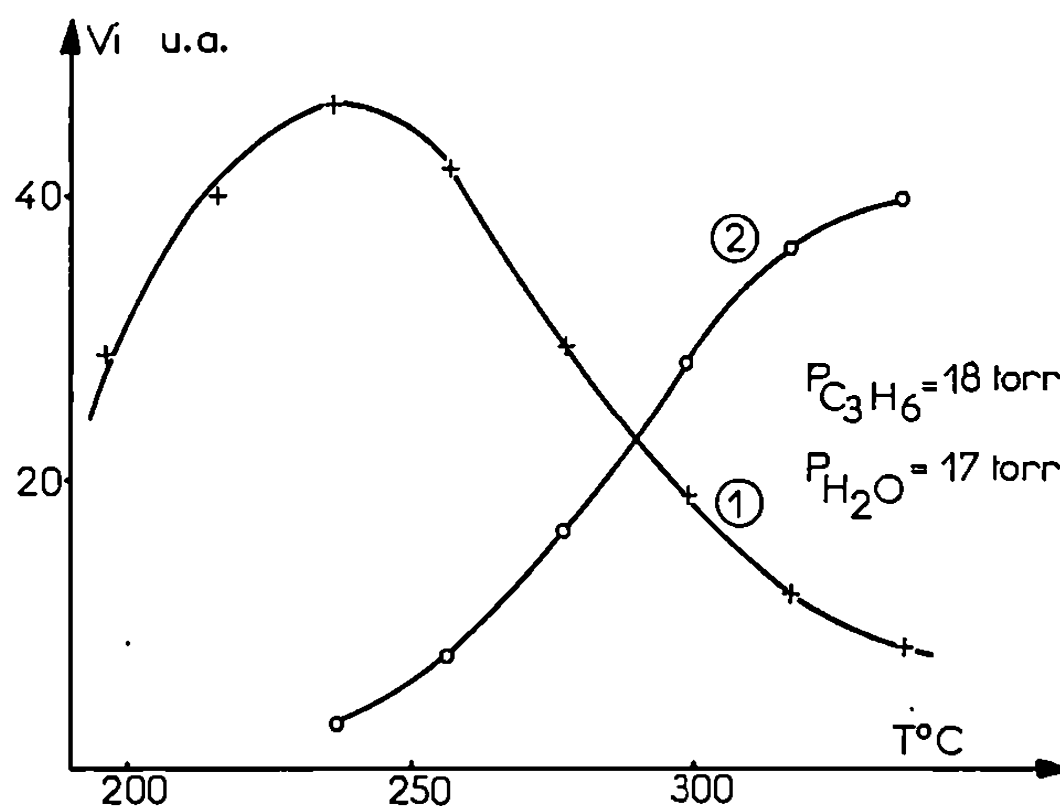


Fig. 2. — **Influence de la température sur les produits de la réaction.**
(1) Vitesse de formation de l'acétone;
(2) Tiers de la vitesse de formation du gaz carbonique.

En conclusion, ces résultats montrent l'existence d'une réaction équilibrée d'hydratation du propène en alcool suivie d'une oxydation ménagée de l'alcool en acétone; l'équilibre très défavorable dans les conditions envisagées est déplacé sans arrêt par la consommation de l'alcool.

Cette réaction apporte une contribution positive aux hypothèses émises par Pernicone ([5]) sur le caractère bifonctionnel de ce catalyseur : les groupes OH à caractère acide interviennent pour l'hydratation du propène et les ions O^- liés au molybdène à caractère oxydant pour la formation de l'acétone.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) H. H. Voge et C. R. Adams, *Advanc. Catalysis*, 17, 1967, p. 151.
(2) J. Buiten, *J. Catalysis*, 10, 1968, p. 188 et 13, 1969, p. 373.
(3) G. K. Boreskov et coll., *Kinetica i Kataliz*, 6, 1965, p. 1052 et 7, 1966, p. 144.
(4) P. Jiru, B. Witcherlova et J. Tichy, *Proc. of the 3rd congress on catalysis*, Amsterdam, 1964, p. 199.
(5) N. Pernicone, G. Liberti et L. Ersini, *Proc. of the 4th congress on catalysis*, Moscow, 1968.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse du C.N.R.S.,*
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE DES HAUTES TEMPÉRATURES. — *Caractéristiques d'un arc court de forte puissance sous pression d'argon.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Traverse** et **Roger Aumont**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les caractéristiques d'un arc court fonctionnant sous argon (caractéristiques électriques, bilan thermique et rayonnement) ont été déterminées jusqu'à des pressions de 200 bars et des puissances de 12 kW, en vue de son utilisation comme source de rayonnement dans un four à image sous pression.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit le dispositif expérimental qui nous a permis de faire fonctionner dans l'argon de façon stable un arc électrique à courant continu jusqu'à des pressions de 200 bars et des puissances de 12 kW. Dans ces conditions, l'étude des caractéristiques de l'arc a été effectuée en fonction de la pression.

La tension aux bornes de l'arc croît avec la pression. A puissance constante comme à intensité constante, entre 20 et 200 bars, la tension V augmente sensiblement de façon proportionnelle à p^n. Dans le cas de la figure 1, n est égal respectivement à 0,42 (*a*), 0,46 (*b*), 0,40 (*c*), 0,43 (*d*). Il apparaît aussi que la tension est à pression constante une fonction légèrement croissante de l'intensité dans le domaine des valeurs utilisées (50 à 200 A).

La puissance totale mise en jeu dans l'arc augmente comme la tension en fonction de la pression à intensité et écartement constant. Simultanément la répartition de l'énergie se modifie de façon importante, ainsi qu'il apparaît sur la figure 2, relative à un arc de 10 mm de long et d'intensité 125 A. Dans ce cas, on note une diminution de plus de moitié des pertes relatives d'énergie à l'anode lorsqu'on passe d'une pression de 10 bars à une pression de 200 bars. Cette énergie se retrouve presque intégralement dans la chemise qui absorbe la quasi-totalité du rayonnement. L'énergie évacuée au niveau des flasques inférieur et supérieur, qui provient pour l'essentiel de pertes par conduction et convection, reste constante en proportion. Du fait que les échanges conductifs et convectifs à partir du gaz sous pression restent donc sensiblement au même niveau, l'augmentation en pourcentage des pertes dans la chemise semble imputable pour une grande part à une augmentation en pourcentage de l'énergie de rayonnement de l'arc, qui augmenterait donc en valeur absolue en fonction de la pression plus rapidement que la tension totale de l'arc.

Les mesures de rayonnement total ont été faites à l'extérieur de l'enceinte par visée de différentes régions de l'arc à travers une couche de gaz argon de longueur relativement importante. Si l'on isole une région de l'ordre de 2 mm de haut et 1 mm de large au voisinage de la cathode et au voisinage de l'anode on constate une différence très importante des brillances éner-

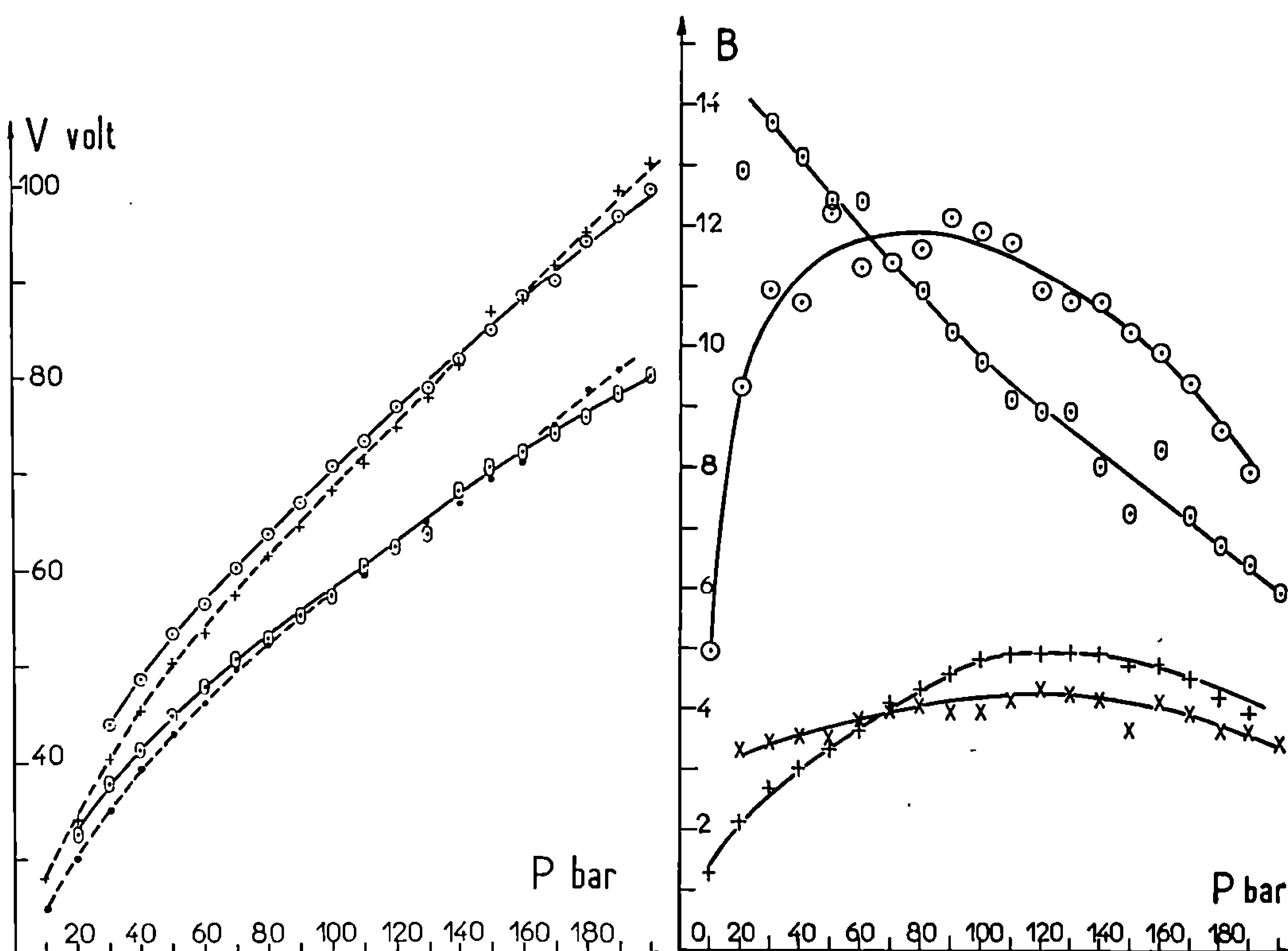


Fig. 1. Fig. 3.

Fig. 1. — Tension totale V de l'arc en fonction de la pression P.
(*a*) ⊙ Essai à puissance constante 9 kW et écartement 10 mm;
(*b*) + » à intensité constante 125 A et écartement 10 mm;
(*c*) 0 » à puissance constante 7 kW et écartement 7 mm;
(*d*) ● » à intensité constante 125 A et écartement 7 mm.

Fig. 3. — Brillance énergétique B d'une aire de 2 × 1 mm en unités arbitraires en fonction de la pression P :
(*a*) d'un arc de puissance 7 kW et d'écartement 7 mm dans sa région cathodique θ et dans sa région anodique × ;
(*b*) d'un arc d'intensité 125 A et d'écartement 7 mm dans sa région cathodique ⊙ et dans sa région anodique +.
Incertitude de l'ordre de ± 10 %.

gétiques à basse pression. Lorsque la pression augmente on observe une évolution différente suivant que l'on opère à une puissance constante ou à intensité constante (*fig.* 3). Ainsi pour un arc de 7 mm de longueur et de puissance constante 7 kW, la brillance anodique croît d'abord et décroît ensuite, alors que la brillance cathodique décroît continuement et de façon importante. Cette décroissance semble due en grande partie à l'étalement apparent de l'image observée; en même temps, on observe un bouillonnement d'autant plus intense que la pression est forte. Ce phénomène est déjà très net au niveau de la région cathodique dès les plus faibles

pressions. Il le devient également au niveau de l'anode lorsque l'on atteint des pressions de l'ordre de 100 bars.

Dans les essais à intensité constante, la puissance rayonnéc augmente de façon considérable avec la pression et ceci de façon d'autant plus marquée que l'arc fonctionne à de plus faibles valeurs de la pression. Ceci explique la forme des courbes relevées pour l'arc de longueur 7 mm et d'intensité

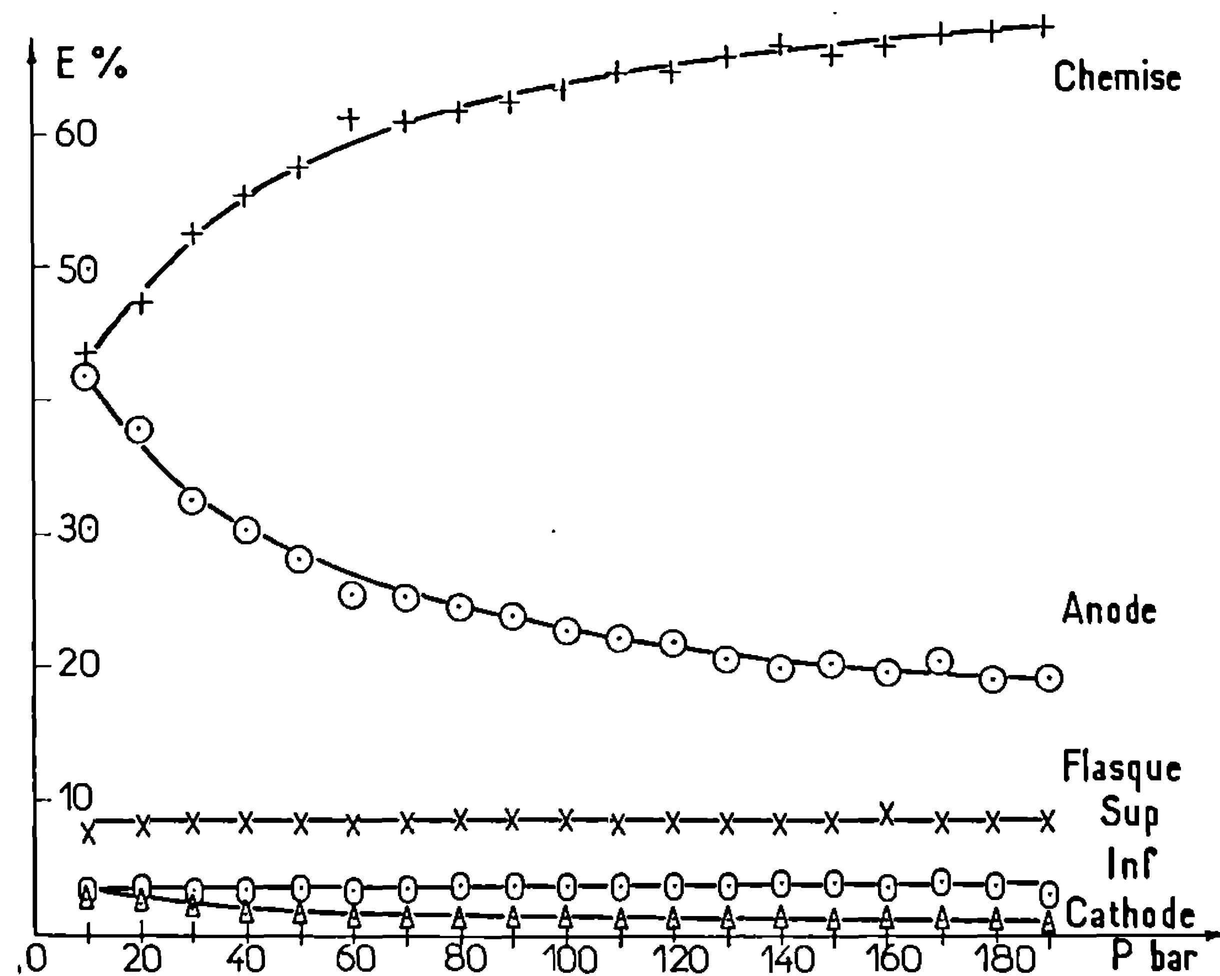


Fig. 2.

Fig. 2. — Bilan thermique d'un arc d'intensité 125 A et d'écartement 10 mm. Pourcentage d'énergie E par rapport à l'énergie électrique totale dissipé dans les différents postes indiqués.

125 A. Le maximum observé sur les deux courbes des brillances anodique et cathodique correspond au moment où le phénomène de turbulence du gaz prend le pas sur l'augmentation de brillance propre de chacune de ces régions.

La méthode des filtres associée aux mesures précédentes permet de faire une première estimation de la répartition de l'énergie. Cette méthode consiste pour l'essentiel à faire la mesure des rayonnements en interposant des filtres du type « passe-haut ». Le rayonnement est examiné à travers un hublot et un tube en quartz qui imposent pratiquement des limites d'examen situées vers 0,255 et 2,5 μ. Les résultats obtenus pour un arc de puissance 7 kW et de longueur 7 mm apparaissent sur la figure 4. Seuls figurent les points expérimentaux relatifs à la région cathodique. Chacune des courbes donne le pourcentage de l'énergie émise dans la bande de longueurs d'onde supérieures à la valeur indiquée, par rapport à l'énergie totale rayonnée hors de la capacité. Les valeurs de l'énergie rayonnée dans chaque bande se déduisent par différence. Malgré la dispersion impor-

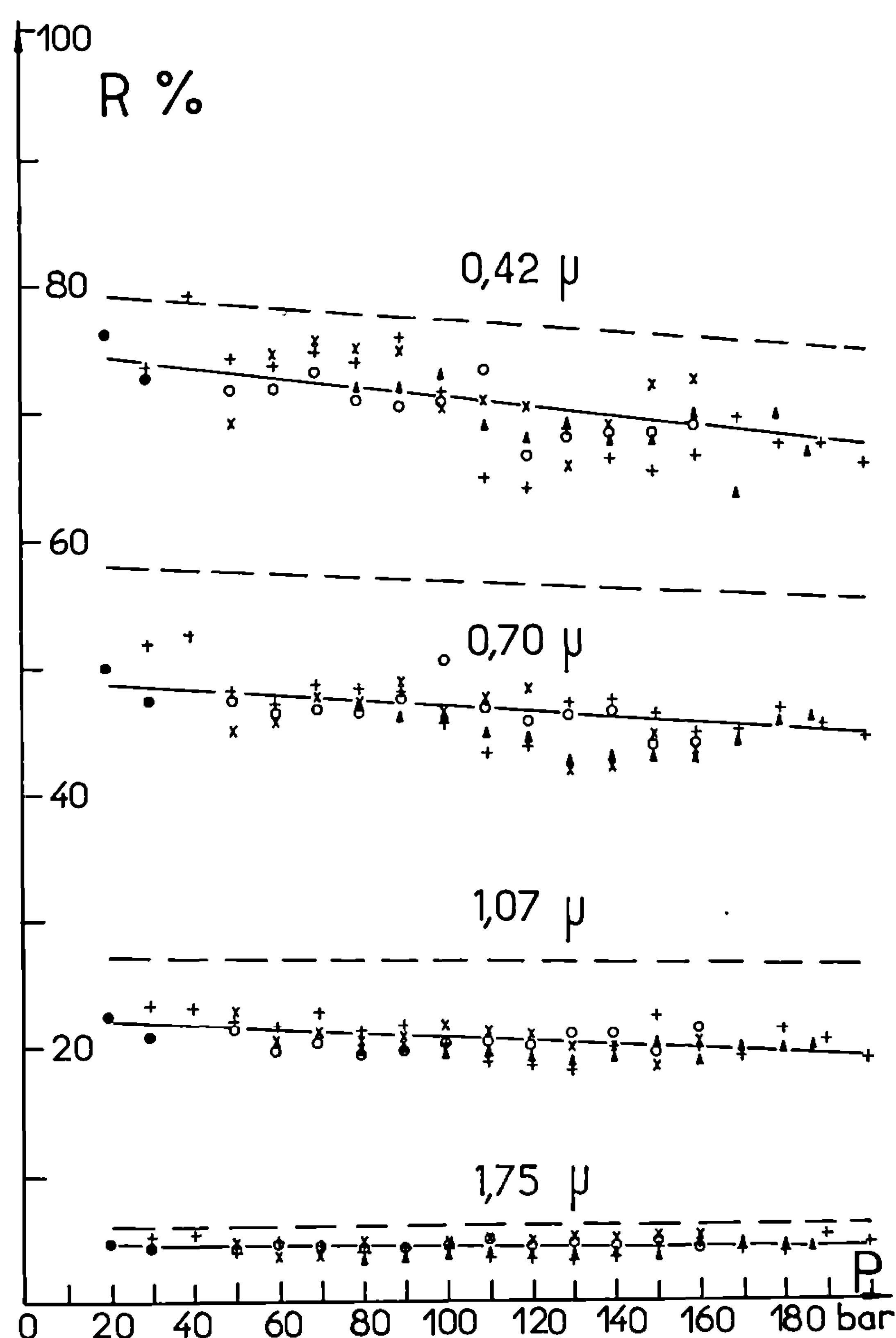


Fig. 4. — Pourcentage d'énergie R par rapport à l'énergie totale rayonnée en fonction de la pression, émis par la région cathodique d'un arc de 7 kW et de 7 mm, dans les bandes de longueur d'onde supérieures à chaque valeur indiquée, courbe en tireté : valeurs correspondantes pour la région anodique.

tante des valeurs relevées, deux constatations se dégagent : d'une part, la quantité d'énergie rayonnée dans l'ultraviolet et le violet est importante et tend à croître avec la pression ; d'autre part, la région cathodique semble émettre relativement plus que la région anodique dans le domaine des courtes longueurs d'onde.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) J. P. Traverse, R. Aumont et A. Chanconie, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1841.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C.N.R.S., 66-Odeillo, Pyrénées-Orientales* et *Laboratoire des Hautes Pressions du C.N.R.S., 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Coefficient de diffusion de l'ion* H^+ *en solution sulfurique de sulfate de sodium.* Note (*) de MM. **Bernard Le Gorrec**, **Jacques Guitton** et **Jean Besson**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction cathodique de l'ion H^+ a été étudiée par chronopotentiométrie en solution sulfurique de sulfate de sodium.

On montre qu'avec cet électrolyte, le temps de transition observé dépend des concentrations $|HSO_4^-|$ et $|H^+|$, ainsi que des coefficients de diffusion de ces deux ions, qu'il est ainsi possible de déterminer expérimentalement.

Les différentes méthodes qui utilisent la réduction cathodique de l'ion H^+ pour déterminer le coefficient de diffusion D_{H^+} de cet ion, ne donnent des résultats semblables ($D_{H^+} = 7{,}2 . 10^{-5}$ cm^2.s^{-1}) que lorsqu'on opère en milieu chlorhydrique avec un chlorure alcalin comme sel de fond [(1) à (4)].

En milieu sulfurique, le problème de la diffusion des ions H^+ a été surtout envisagé dans les études de dépôts simultanés métal-hydrogène [*cf.* Dorsch (5)] et il semble que seuls Breiter et Hoffmann (6) aient effectué une détermination expérimentale systématique de D_{H^+}. Mais l'interprétation de leurs résultats expérimentaux est très discutable, car ils ne tiennent compte que de la concentration réelle en ions H^+ déterminée par mesure de pH.

En fait, en milieu $H_2SO_4 + Na_2SO_4$, existent des ions HSO_4^- dont la dissociation fournit aussi des ions H^+. Le processus est donc dans ce milieu, du type chimique-électrochimique envisagé par Delahay (7) :

— Étape chimique : $HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+$ (pK = 1,92);

— Étape électrochimique : $H^+ \rightleftharpoons H + e$

et on conçoit que l'ion HSO_4^- intervienne, non seulement par sa constante de dissociation, mais encore par son propre coefficient de diffusion.

Nous nous proposons ici de montrer comment l'introduction de ces paramètres permet d'interpréter les résultats obtenus par étude chronopotentiométrique de la réaction.

Nous opérons sur cathode de platine de 0,52 cm^2 de surface active [valeur déterminée par réduction chronopotentiométrique de l'ion Fe^{3+} sur cette même électrode (8)], dans une solution Na_2SO_4 (C_1 mole.l^{-1}) + H_2SO_4 (C_2 mole.l^{-1}). Le temps de transition τ est déterminé par la méthode de Reinmuth (9). Les résultats (tableau I) montrent que la quantité $I\sqrt{\tau}$ est indépendante de l'intensité imposée I.

TABLEAU I.

($C_1 = 10^{-1}$ mole.l^{-1}; $C_2 = 0{,}5 . 10^{-2}$ mole.l^{-1}.)

I (mA)	0,58	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,6	2	2,56
$I\sqrt{\tau}$ (mA.s$^{1/2}$)	2,87	2,90	2,88	2,86	2,86	2,85	2,88	2,88	2,88

Il en résulte que la vitesse de l'étape chimique (dissociation de HSO_4^-) est très grande par rapport à celle de l'étape électrochimique. C'est donc bien l'acidité potentielle $|H^+|_{pot}$ et non l'acidité réelle $|H^+|$, qui fixe la valeur du temps de transition et il n'est pas surprenant que le coefficient de diffusion calculé à partir de l'acidité réelle soit beaucoup trop fort, même après correction d'activité.

Cependant, même rapporté à l'acidité potentielle, le coefficient de diffusion calculé ne peut être qu'une valeur moyenne $\overline{D}_{H^+}$, dépendant des coefficients de diffusion individuels D_{H^+} et $D_{HSO_4^-}$. Le calcul suivant précise la relation correspondante.

Les coefficients D seront toujours corrigés pour tenir compte de la viscosité des solutions et ramenés à leur valeur $D^0 = D(\eta/\eta_0)$ [10] dans l'eau pure.

La réaction chimique étant très rapide par rapport à la réaction électrochimique, $|HSO_4^-|$ est toujours en équilibre avec SO_4^{2-} et H^+ et on a

$$\frac{a_{HSO_4^-}}{a_{H^+}} = \frac{a_{SO_4^{2-}}}{K}$$

C_1 étant toujours notablement plus grand que C_2, on peut admettre que l'activité $a_{SO_4^{2-}}$ ne dépend que de C_1. Le rapport ci-dessus garde donc, même sur l'électrode, une valeur constante $\varphi(C_1)$, égale à sa valeur initiale soit

$$(1) \qquad \frac{a_{HSO_4^-}}{a_{H^+}} = \varphi(C_1), \quad \text{avec} \quad \varphi(C_1) = \frac{2C_2 - |H^+|(x, 0)}{|H^+|(x, 0)}.$$

Les coefficients d'activité des ions H^+ et HSO_4^- ne doivent pas être extrêmement différents et nous écrirons en première approximation :

$$|HSO_4^-| = |H^+|.\varphi(C_1).$$

D'autre part, on a évidemment quels que soient x et t :

$$|H^+|_{pot}(x, t) = |H^+|(x, t) + |HSO_4^-|(x, t).$$

L'application de la deuxième loi de Fick, soit directement à l'acidité potentielle, avec le coefficient de diffusion moyen $\overline{D}^0_{H^+}$, soit séparément aux concentrations réelles $|H^+|$ et $|HSO_4^-|$ permet alors d'écrire :

$$\frac{\partial |H^+|_{pot}}{\partial t} = \overline{D}^0_{H^+} \frac{\partial^2 |H^+|_{pot}}{\partial x^2} = \overline{D}^0_{H^+}\left[\frac{\partial^2 |H^+|}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 |HSO_4^-|}{\partial x^2}\right]$$

et

$$\frac{\partial |H^+|_{pot}}{\partial t} = D^0_{H^+} \frac{\partial^2 |H^+|}{\partial x^2} + D^0_{HSO_4^-} \frac{\partial^2 |HSO_4^-|}{\partial x^2},$$

d'où l'on déduit, en tenant compte de (1) :

$$\overline{D}^0_{H^+} = \frac{D^0_{H^+} + \varphi(C_1) D^0_{HSO_4^-}}{1 + \varphi(C_1)}.$$

En mesurant $\overline{D}^0_{H^+}$ pour différentes valeurs de C_1 (deux au moins), on peut donc théoriquement calculer $D^0_{H^+}$ et $D^0_{HSO_4^-}$. On peut aussi, et c'est ce que nous avons fait, admettre pour $D^0_{H^+}$ la valeur ($7{,}2.10^{-5}$ cm^2.s^{-1}) trouvée en milieu chlorure et calculer $D^0_{HSO_4^-}$ pour chaque valeur de C_1.

Les tableaux II et III rassemblent les résultats obtenus quand on fait varier, soit C_2, soit C_1. La fonction $\varphi(C_1)$ y a été calculée sans correction d'activité sur $|H^+|$. D'autre part, une faible erreur sur le pH (quelques centièmes d'unité) entraîne une erreur importante sur φ, comme on le voit en comparant des expériences qui devraient donner la même valeur de φ. Les valeurs données ne constituent donc qu'une première approximation. Néanmoins, la constance du résultat trouvé pour $D^0_{HSO_4^-}$ ($2{,}8.10^{-5}$ cm^2.s^{-1}) peut être considérée comme une vérification satisfaisante de la théorie.

TABLEAU II.

[$C_1 = 10^{-1}$ mole.l^{-1} $\left(\frac{\eta}{\eta_0} = 1{,}040\right)$; φ (C_1) sensiblement constant; C_2 variable.]

$C_2 \times 10^2$ (^{a}).	$\|H^+\|_{pot} \times 10^2$ (^{b}).	pH.	$\|H^+\| \times 10^3$ (^{b}).	$\varphi(C_1)$.	$i\sqrt{\tau}$ (^{c}).	$\overline{D} \times 10^5$ (^{d}).	$\overline{D}^0 \times 10^5$ (^{d}).
0,375.....	0,75	2,60	2,5	2,00	2,27	4,21	4,38
0,50......	1	2,48	3,3	2,03	3,02	4,22	4,39
0,625.....	1,25	2,38	4,2	1,97	3,82	4,32	4,49
0,75......	1,50	2,30	5,0	2,00	4,55	4,25	4,42
0,875.....	1,75	2,26	5,5	2,18	5,27	4,18	4,35
1.........	2	2,20	6,3	2,17	6,05	4,21	4,38
1,125.....	2,25	2,15	7,1	2,17	6,80	4,22	4,39

TABLEAU III.

[C_1 et φ (C_1) variables; $C_2 = 0{,}5.10^{-2}$ mole.l^{-1}.]

C_1 (^{a}).	$\frac{\eta}{\eta_0}$.	pH.	$\|H^+\| \times 10^3$ (^{b}).	$\varphi(C)$.	$i\sqrt{\tau}$. (^{c}).	$\overline{D} \times 10^5$ (^{d}).	$\overline{D}^0 \times 10^5$ (^{d}).	$D^0_{HSO_4^-} \times 10^5$ (^{d}).
0,1...	1,040	2,52	3,0	2,33	2,89	4,22	4,39	3,05
0,2...	1,077	2,68	2,1	3,76	2,66	3,48	3,75	2,75
0,3...	1,115	2,76	1,75	4,71	2,53	3,26	3,63	2,80
0,4...	1,143	2,81	1,55	5,48	2,47	3,08	3,52	2,79
0,5...	1,189	2,90	1,25	7,00	2,37	2,85	3,39	2,80

(^{a}) mole.l^{-1}; (^{b}) ion.g.l^{-1}; (^{c}) mA.s$^{1/2}$. (^{d}) cm^2.s^{-1}.

Il y aura donc lieu, toutes les fois qu'intervient la diffusion de l'ion H^+ en milieu sulfurique, de tenir compte de la présence de l'ion HSO_4^-. Ainsi s'expliqueraient les résultats de Yeager et coll. [11] qui constatent, lors de la codécharge des ions H^+ et Ni^{2+}, que, à pH et concentration identiques, le rendement en nickel est meilleur en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique.

Contrairement à l'opinion de ces auteurs, nous pensons que ceci ne peut être attribué uniquement à une différence de l'activité $a_{Ni^{2+}}$ dans les deux milieux, mais que, l'acidité potentielle étant supérieure en milieu sulfurique, le courant partiel d'hydrogène y est plus élevé.

(*) Séance du 22 juin 1970.

(1) V. BAGOTZKY, *Zh, Fiz. Khim.*, 22, 1948, p. 1466.

(2) M. A. WOOLF, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 481.

(3) M. VON STACKELBERG et M. PILGRAM, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 25, 1960, p. 2974; d'après R. N. ADAMS, *Electrochemistry at solid electrodes*, M. Dekker, Inc. New-York, 1959.

(4) R. LANDSBERG, M. GEISSLER et S. MULLER, *Z. Chem.* 1961, p. 169; d'après R. N. ADAMS (3).

(5) R. K. DORSCH, *J. Electroanal. Chem.*, 21, 1969, p. 195.

(6) M. BREITER et K. HOFFMANN, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 462.

(7) P. DELAHAY et T. BERZINS *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2486.

(8) J. J. LINGANE, *J. Electroanal. Chem.*, 2, 1961, p. 46.

(9) W. H. REINMUTH, *Anal. Chem.*, 36, 1961, p. 322.

(10) Le rapport des viscosités $\frac{\eta}{\eta_0}$ est calculé pour des solutions de sulfate de sodium à partir de la formule donnée par R. PARSONS, *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworths, London, 1959.

(11) J. YEAGER, J. P. CELS, E. YEAGER et F. HOVORKA, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1960, p. 328.

(Laboratoire d'Étude des Réactions chimiques et électrochimiques minérales, associé au C. N. R. S., E. N. S. I. d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, 39, *boulevard Gambetta,* 38-*Grenoble, Isère.)*

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Photolyse-éclair de* $PSCl_3$. Note (*) de

MM. **Jean-Claude Prudhomme**, **Jacques Mongin**, **Jacques Malicet** et **Henri Guenebaut**, présentée par M. Georges Champetier.

La photolyse par éclairs d'un mélange gazeux de $PSCl_3$ et d'argon a permis de mettre en évidence un spectre d'absorption comportant cinq systèmes de bandes dont trois nouveaux, pour lesquels une classification vibrationnelle est proposée.

Conditions expérimentales. — Dans son principe, l'appareil avec lequel nous avons réalisé la photolyse par éclairs d'un mélange gazeux de $PSCl_3$ et d'argon dans le rapport 1/40, est identique à celui conçu par Norrish et Porter [1].

Les enregistrements spectroscopiques ont été réalisés avec un spectrographe à réseaux « Hilger » (montage Jaco-Ebert de 3,4 m de focale) donnant une dispersion inverse moyenne de 5,10 Å/mm.

Les conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau I.

Tableau I.

	Domaine spectral	
	4 615-6 232 Å.	3 199-4 425 Å.
Ouverture de fente (μ)	50	50
Plaque photographique	« Kodak » type 1-D	« Kodak » type 1-O
Chemin optique (m)	20	16
Pression ($PSCl_3$ + argon) (mm)	400	200
Pression d'argon dans les deux flashes (mm)	40	40
Énergie du flash photolytique (J)	4 500	5 120
» » spectroscopique (J)	200	200
Retard entre les deux flashes (μs)	50	50

Les raies de référence ont été obtenues avec une cathode creuse et les mesures effectuées à l'aide d'un comparateur photoélectrique donnant une précision de $\pm$ 0,05 cm^{-1} [2].

Observations spectroscopiques. — 1. *Domaine spectral* 4 615-6 232 Å. — Un système de 10 bandes à quatre têtes équidistantes est mis en évidence; ces bandes présentent une alternance d'intensité et sont toutes dégradées vers le rouge. Les nombres d'onde des têtes de ces différentes bandes peuvent s'intégrer dans la progression $v'' = 0$ du schéma vibrationnel suivant (tableau II).

2. *Domaine spectral* 3199-4 425 Å. — Nous avons pu mettre en évidence un premier système de 10 bandes dégradées vers le rouge déjà signalées par R. J. Donovan [3], lequel les attribua au radical diatomique SCl.

Un second système de 18 bandes apparaît sur notre spectre. Elles appartiennent aux progressions $v' = 0$, 1, 2 et 3 de la transition $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$ de la molécule S_2.

TABLEAU II.

v'.	$v'' = 0$.						
v'............	.....		16 378	244	16 622	244	16 866
			563		563		562
$v'+1$........	16 698	243	16 941	244	17 185	243	17 428
	553		555		553		552
$v'+2$........	17 251	245	17 496	242	17 738	242	17 980
	549		546		546		543
$v'+3$........	17 800	242	18 042	242	18 284	239	18 523
	542		540		537		537
$v'+4$........	18 342	240	18 582	239	18 821	239	19 060
	534		532		531		530
$v'+5$........	18 876	238	19 114	238	19 352	238	19 590
	527		527		526		525
$v'+6$........	19 403	238	19 641	237	19 878	237	20 115
	522		520		519		518
$v'+7$........	19 925	236	20 161	236	20 397	236	20 633
	517		516		515		513
$v'+8$........	20 442	236	20 678	234	20 912	234	21 146
	514		512		512		512
$v'+9$........	20 956	234	21 190	234	21 424	234	21 658

$\omega'_e = 569\ \text{cm}^{-1}$; $\omega'_e x'_e = 3\ \text{cm}^{-1}$.

Superposées à ces deux systèmes, un certain nombre de bandes se classent selon les deux schémas vibrationnels suivants (tableaux III et IV).

Pour chaque système étudié, les constantes vibrationnelles déduites des ΔG expérimentaux et consignées sous les schémas vibrationnels correspondants sont calculées dans l'hypothèse vraisemblable où le niveau v' inconnu est un niveau zéro.

TABLEAU III.

v'. v''........	0.		1.
v'............	24 482	653	23 829
	558		558
$v'+1$........	25 040	653	24 387
	556		555
$v'+2$........	25 596	654	24 942
	551		
$v'+3$........	26 147		.....
$v'+4$........	.....		26 036

$\omega'_e = 562\ \text{cm}^{-1}$, $\omega'_e x'_e = 2\ \text{cm}^{-1}$.

TABLEAU IV.

v'. v''........	0.
v'............	23 194
	651
$v'+1$........	23 845
	642
$v'+2$........	24 487
	634
$v'+3$........	25 121

$\omega'_e = 659\ \text{cm}^{-1}$, $\omega'_e x'_e = 4\ \text{cm}^{-1}$.

DISCUSSION. — La majorité de ces bandes présente un aspect diffus si bien qu'il est difficile de localiser les têtes avec précision (tableaux II, III et IV).

Des considérations basées sur les ordres de grandeur des constantes vibrationnelles nous font envisager qu'il peut s'agir de l'émetteur Cl_2

(tableau II), toutefois la possibilité d'une émission due aux radicaux polyatomiques PSCl ou $PSCl_2$ n'est cependant pas à exclure (tableaux II, III et IV).

L'analyse rotationnelle d'une part et l'examen des déplacements isotopiques (^{35}Cl et ^{37}Cl) d'autre part, nous permettront de préciser la nature de l'émetteur et les constantes vibrationnelles et rotationnelles de ces différents systèmes.

(*) Séance du 22 juin 1970.

(1) G. PORTER, *Proc. Roy. Soc.* (London), série A, 200, 1950, p. 284.

(2) DA PAZ, *Thèse*, C. N. A. M., 1970.

(3) R. J. DONOVAN, D. HUSAIN et P. T. JACKSON, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 1798.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie physique,
Moulin de la Housse,
51-*Reims, Marne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par microscopie électronique de la structure de la martensite dans un acier austéno-martensitique.* Note (*) de MM. **Jean-Marc Haudin**, **Gilbert Frade** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons montré par microscopie électronique, que la martensite d'un acier inoxydable austéno-martensitique, se présente sous forme de blocs d'aiguilles faiblement désorientées les unes par rapport aux autres. Les relations entre blocs contigus d'aiguilles s'interprètent à l'aide des relations d'orientation classiques entre martensite et austénite mère. Dans certains cas, il existe entre ces blocs une relation de macle.

Les diverses études de la structure de la martensite par microscopie électronique en transmission ont permis de définir deux types principaux de faciès : le premier se présente sous forme de plaquettes juxtaposées très finement maclées. Le second apparaît de façon générale sous l'aspect d'aiguilles ou de lattes ne présentant aucun maclage interne. Dans ce dernier cas, Kelly et Nutting [1] ont montré, sur des aciers inoxydables du type 18-8, que les aiguilles se disposaient en couches superposées et que les aiguilles adjacentes dans chaque couche étaient en position de macle les unes par rapport aux autres.

L'acier austéno-martensitique que nous avons étudié a pour composition : C, 0,07 %; Cr, 15 %; Ni, 7 %; Mo, 2 %; Al, 1 %. Il présente une transformation martensitique qui commence dès la température ambiante. Cette transformation peut être complétée, soit par un traitement de déstabilisation de l'austénite à 950°C, soit par un traitement de réfrigération à — 80°C, soit par les deux traitements combinés. Nous avons entrepris l'étude de cette martensite au microscope électronique non seulement pour déterminer sa structure, mais aussi son mécanisme de formation à partir de l'austénite. Pour réaliser cette étude, nous avons préparé des lames minces d'échantillons martensitiques contenant 10 à 20 % d'austénite résiduelle, pour éviter la transformation spontanée de l'austénite en martensite qui se produit lors de l'amincissement d'échantillons austénitiques [2]. Les lames minces révèlent une structure de la martensite qui n'est pas homogène. On y rencontre en effet les deux faciès définis précédemment : plaquettes finement maclées et aiguilles. Nous avons tenté ici d'analyser le faciès en aiguilles. Un tel faciès est représenté sur la figure 1 : la martensite est formée d'aiguilles apparemment dépourvues de maclage interne et d'axes longitudinaux à peu près parallèles entre eux.

La diffraction électronique a montré l'existence de deux types de relation entre aiguilles voisines. La première des relations trouvées est une relation de macle. Elle est facilement mise en évidence lorsque le plan de macle, du type $\{112\}_\alpha$, est parallèle au faisceau électronique. Le vecteur du réseau réciproque correspondant à ce plan de macle, que nous noterons $\{112\}_m$,

est alors situé dans la coupe du réseau réciproque représentée par le diagramme de diffraction. Sur ce diagramme, le maclage est caractérisé par l'addition aux taches de diffraction de la « matrice » de taches supplémentaires, situées sur des rangées parallèles à $\{112\}_m$ et placées au tiers et aux deux tiers de la distance entre deux taches de la matrice. La figure 2 rend compte de cette disposition dans le cas d'une coupe $(1\bar{1}3)_\alpha$. En fait, les taches supplémentaires sont de deux sortes : certaines correspondent effec-

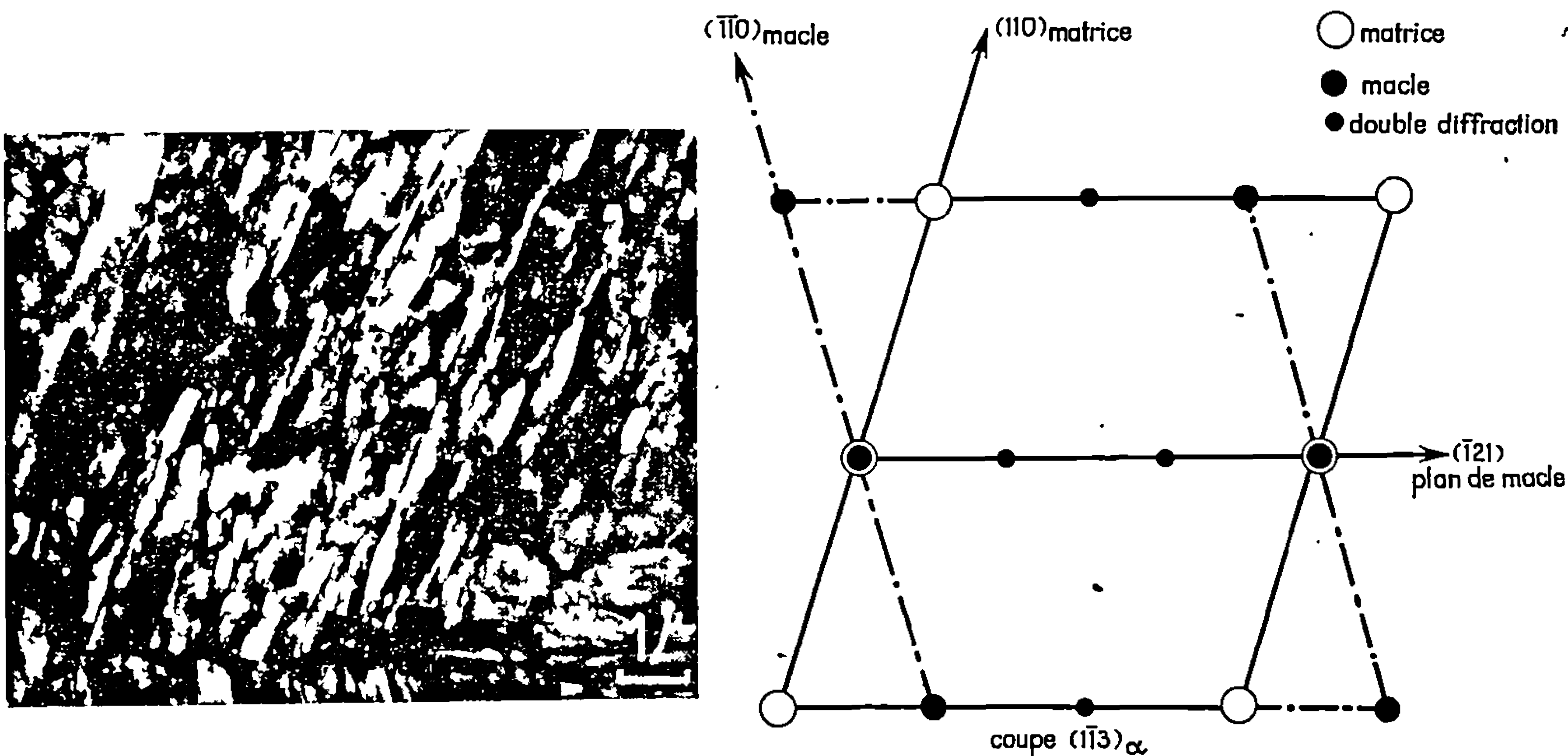


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Exemple d'aiguilles sans maclage interne, observées sur une lame mince en transmission.

Fig. 2. — Schéma expliquant la position des taches de diffraction dans un diagramme de macle.

tivement au diagramme de diffraction de la partie maclée et elles se déduisent de celles de la « matrice » par symétrie par rapport à $\{112\}_m$. Les autres, d'intensité généralement plus faible, proviennent de la double diffraction. Des images en fond noir ont montré que le maclage concernait surtout des blocs d'aiguilles : une ou plusieurs aiguilles sont en position de macle par rapport à un autre bloc d'aiguilles. A l'intérieur d'un bloc, les aiguilles sont faiblement désorientées les unes par rapport aux autres. Ceci est illustré par le contraste observé dans les zones éclairées des images en fond noir. De plus, si le diaphragme de sélection englobe un nombre suffisant d'aiguilles, les taches du diagramme sont remplacées par de petits arc formés par la juxtaposition de taches voisines, associées aux aiguilles à faible désorientation. Ces faibles désorientations laissent supposer que les aiguilles faiblement désorientées sont séparées par des parois de dislocations. Les résultats présentés ici sont similaires à ceux de Speich et Swann ([3]). Ces auteurs, dans le cas d'un alliage Fe-Ni à 16 %, ont montré que la structure

martensitique se composait d'un certain nombre de cellules en position de macle et qu'à l'intérieur de chaque cellule existait un ensemble de sous-cellules faiblement désorientées les unes par rapport aux autres.

Le deuxième type de relation concerne également des blocs contigus d'aiguilles. Elle se marque par la présence sur un même diagramme de taches d'une coupe $\{111\}_\alpha$ associées à des taches d'une coupe $\{100\}_\alpha$. Dans

Maille monoclinique de la martensite projetée sur $(011)_\alpha//(111)_\gamma$.

Fig. 3. — Variantes des relations de Nishiyama et de Kurdjumov-Sachs associées au plan $(111)_\gamma//(011)_\alpha$ et aux directions $[10\bar{1}]_\gamma$ et $[1\bar{1}0]_\gamma$.

Sur ce schéma nous avons représenté par ● les atomes du plan de base de la maille, par o les atomes du plan homologue immédiatement supérieur, et par ○ les atomes du plan au-dessus.

certains cas, des taches d'une coupe $\{110\}_\gamma$, de l'austénite résiduelle sont également observées. La relation peut s'écrire :

$$(111)_\gamma//(011)_{\alpha_1}//(011)_{\alpha_2}; \quad (10\bar{1})_\gamma//(1\bar{1}1)_{\alpha_1}//(100)_{\alpha_2}.$$

Les relations observées s'interprètent à l'aide des relations d'orientation de Kurdjumov-Sachs [4] et de Nishiyama [5]. La figure 3 résume les différentes possibilités qu'offrent ces relations si l'on considère un plan $(111)_\gamma$ donné et deux directions $\langle 110 \rangle_\gamma$ dans ce plan. Considérons d'abord le maclage. On sait que les différentes variantes de la relation de Kurdjumov-Sachs sont deux à deux en position de macle. C'est le cas, par exemple, des relations KS 1 et KS 1' de la figure 3. Le maclage entre blocs d'aiguilles s'interprète donc aisément si l'on suppose que la relation d'orientation est celle de Kurdjumov-Sachs et si l'on choisit pour deux blocs adjacents deux variantes particulières en position de macle.

Si l'on considère maintenant la seconde relation, la figure 3 montre que l'association de la relation N 2 et de la relation KS 1 rend compte de la relation observée entre blocs. Comme les systèmes sont cubiques, ces relations peuvent s'écrire sous la forme :

$$\text{KS 1 : } (111)_\gamma // (011)_{KS1}, \quad (10\bar{1})_\gamma // (1\bar{1}1)_{KS1}; \qquad \text{N 2 : } (111)_\gamma // (011)_{N2}, \quad (10\bar{1})_\gamma // (100)_{N2}.$$

Si un bloc obéit à la relation KS 1 et le bloc voisin à la relation N 2, on aura bien

$$(111)_\gamma // (011)_{KS1} // (011)_{N2} \quad \text{et} \quad (10\bar{1})_\gamma // (1\bar{1}1)_{KS1} // (100)_{N2}.$$

La présence de deux relations d'orientation (Kurdjumov-Sachs et Nishiyama) a été signalée par Mangonon (6), dans le cas d'aciers inoxydables du type 18-8 pour lesquels la transformation martensitique était produite par écrouissage. Pour des aciers du même type, Lagneborg (7) constatait qu'il était difficile de choisir entre ces deux relations. En effet, bien que l'interprétation proposée rende bien compte des résultats expérimentaux, d'autres possibilités ne sont pas à rejeter; si on considère la relation KS 2 : $(111)_\gamma // (011)_{KS2}$; $(1\bar{1}0)_\gamma // (1\bar{1}1)_{KS2}$, on voit que le plan $(100)_{KS2}$ fait un angle de 5°16′ avec le plan $(1\bar{1}1)_{KS1}$. Comme cet angle est faible et que l'absence de lignes de Kikuchi rend impossible une connaissance très précise des orientations, on ne peut rejeter l'éventualité d'une association des relations KS 1 et KS 2.

En conclusion, nos résultats montrent que la transformation à l'intérieur d'un ancien grain austénitique donne naissance à des blocs d'aiguilles correspondant à des variantes différentes des relations d'orientation classiques. A l'intérieur d'un bloc, les aiguilles obéissent à une même variante et sont faiblement désorientées les unes par rapport aux autres. Il semble d'autre part qu'il faille, pour interpréter les résultats, faire intervenir à la fois la relation de Kurdjumov-Sachs et celle de Nishiyama.

(*) Séance du 1er juin 1970.

(1) P. M. Kelly et J. Nutting, *J. Iron and Steel Inst.*, 197, 1961, p. 199.
(2) F. Abrassart, F. Lecroisey et A. Pineau, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 66, 1969, p. 805.
(3) G. R. Speich et P. R. Swann, *J. Iron and Steel Inst.*, 203, 1965, p. 480.
(4) G. Kurdjumov et G. Sachs, *Z. Physik*, 64, 1930, p. 325.
(5) Z. Nishiyama, *Sci. Reports Tohoku University*, 23, 1934-1935, p. 638.
(6) P. L. Mangonon, *Thèse*, Berkeley, U. C. R. L.-18230, 1968.
(7) R. Lagneborg, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 823.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 78,
Centre de Recherches métallurgiques
de l'École des Mines de Paris,
60, boulevard Saint-Michel,
75-Paris, 6e.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la détermination du coefficient de diffusion d'une vapeur dans les fibres textiles à l'aide d'une méthode chromatographique.* Note (*) de MM. **Bernard Chabert, Jacques Chauchard** et **Georges Edel**, présentée par M. Georges Champetier.

La technique chromatographique d'analyse frontale qui permet de tracer les isothermes de sorption d'une vapeur sur un adsorbat solide est aussi susceptible de fournir une méthode intéressante d'étude du phénomène de diffusion. Le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans des fibres de polytéréphtalate d'éthylène-glycol a pu ainsi être déterminé.

L'étude cinétique de la perméation d'une vapeur à travers une feuille plane de polymère a permis d'accéder à la détermination du coefficient de diffusion D de celle-ci dans le polymère ([1]). La résolution de l'équation différentielle de diffusion pour une feuille d'épaisseur l, ayant une concentration interne constante et une concentration superficielle nulle, permet

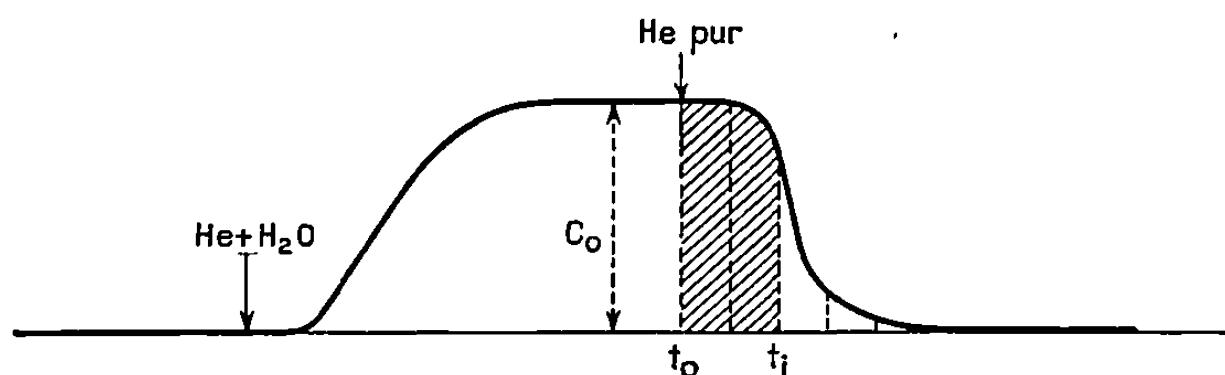


Fig. 1. — Chromatogramme de sorption de vapeur d'eau sur du polytéréphtalate d'éthylène-glycol à 20°C.

d'obtenir une expression donnant des valeurs approchées de la quantité M_t de produit ayant diffusé pendant un intervalle de temps t :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 D t}{l^2}\right],$$

dans laquelle M_∞ est la quantité de diffusant sorbée à l'équilibre supposé obtenu au bout d'un temps infini.

Il ressort de cette équation qu'en étudiant la variation de $\log(M_\infty - M_t)/M_\infty$ en fonction de t, sauf pour la période du début, on obtient une courbe dont la pente au temps considéré est égale à $\pi^2 D/2,3\, l^2$.

Dans le cas de la diffusion d'une vapeur à l'intérieur de fibres textiles le problème se complique singulièrement par suite de l'impossibilité de définir clairement la vitesse du flux en tout point d'un entassement de fibres ou de tissu. Les difficultés sont accentuées du fait que lorsque le flux de vapeur traverse un empilement de fibres, il passe à la fois à l'intérieur

de celles-ci et entre celles-ci. La prédominance de l'un ou de l'autre de ces deux phénomènes dépendra à la fois de la finesse des fibres, de l'enroulement des fibrilles, etc. aussi bien que de la construction géométrique de l'empilement. Quelques modèles ont été proposés et discutés par Hill ([2]), Olofsson ([3]) et Me Gregor ([4]). La diffusion dans un empilement de fibres pourraît être assimilée à la diffusion dans un fil cylindrique infini de rayon r lorsque la

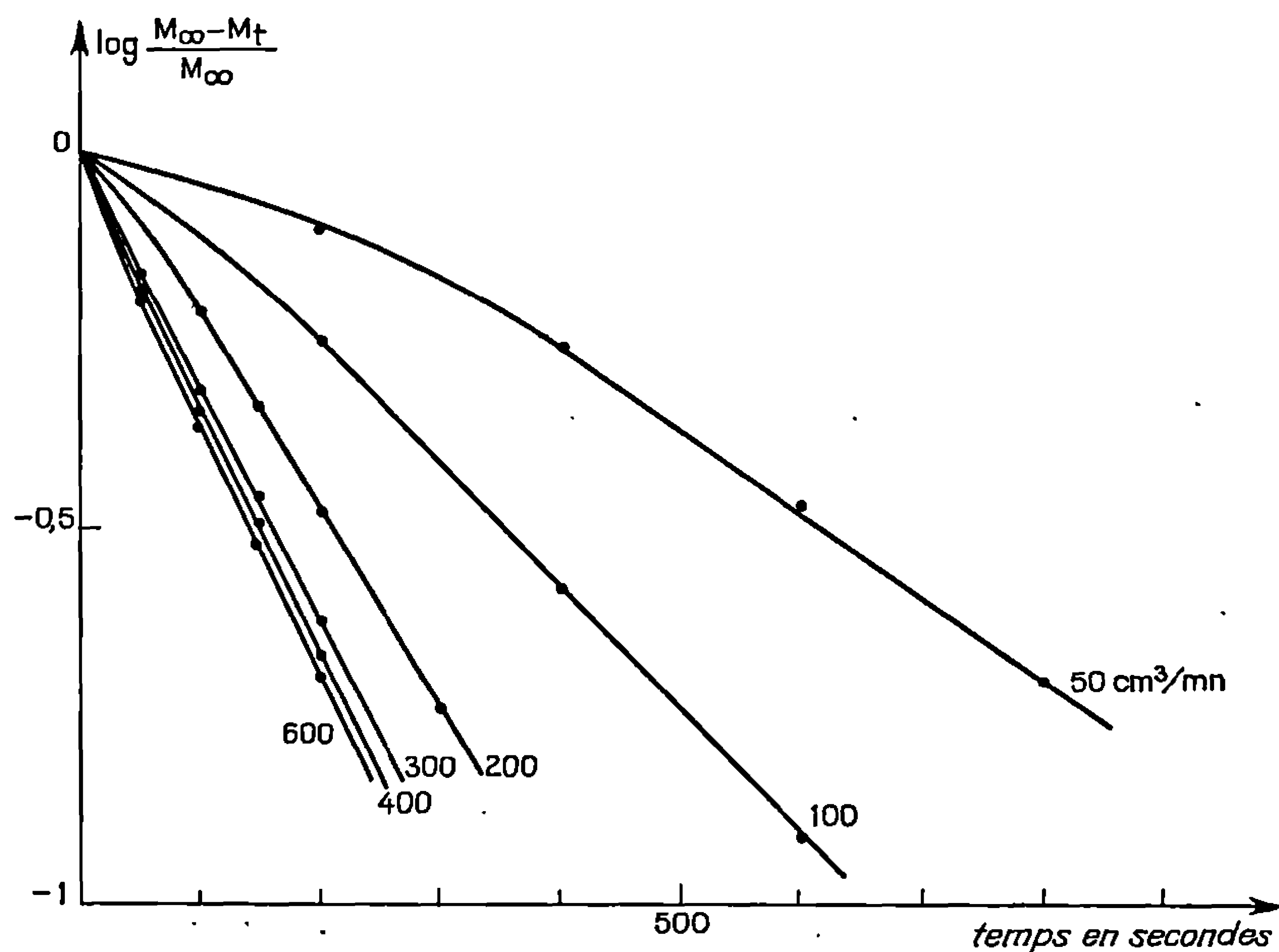


Fig. 2. — Courbes de variation de log $(M_\infty - M_t)/M_\infty$ en fonction de t à 20°C et à différents débits du gaz vecteur.

concentration de vapeur sur la surface de l'adsorbant est constante. Cela suppose que la surface de la fibre est complètement accessible à l'adsorbat, que les sections sont circulaires et le diamètre constant d'une fibre à une autre. L'étude mathématique du phénomène de diffusion a été approfondie par Wilson ([5]) et Crank ([1]).

La sorption de vapeur d'eau sur les éléments de fibres de polytéréphtalate d'éthylène-glycol à 20°C a été étudiée par la méthode chromatographique d'analyse frontale avec l'hélium comme gaz vecteur ([6]).

L'exploitation des chromatogrammes obtenus (*fig.* 1) permet de déterminer le coefficient de diffusion D.

La quantité M_∞ de vapeur d'eau sorbée à l'équilibre sera proportionnelle à l'aire limitée par la courbe de désorption à partir du temps $t = 0$ correspondant au début du passage du gaz vecteur pur. La quantité M_{t_i} d'eau ayant diffusé au bout d'un temps t_i sera proportionnelle à l'aire hachurée sur le chromatogramme. La comparaison des surfaces ainsi définies a permis

de tracer la variation de $\log(M_\infty - M_t)/M_\infty$ en fonction de t pour une série de débits du gaz vecteur (*fig.* 2). On constate que toutes les courbes obtenues présentent de grandes portions linéaires, ce qui confirme le fait, déjà constaté par certains auteurs [(7), (8)] que dans le cas considéré ici D est pratiquement indépendant de la concentration de vapeur d'eau sur la fibre. D'autre part, au-delà d'un débit donné du gaz vecteur, les portions

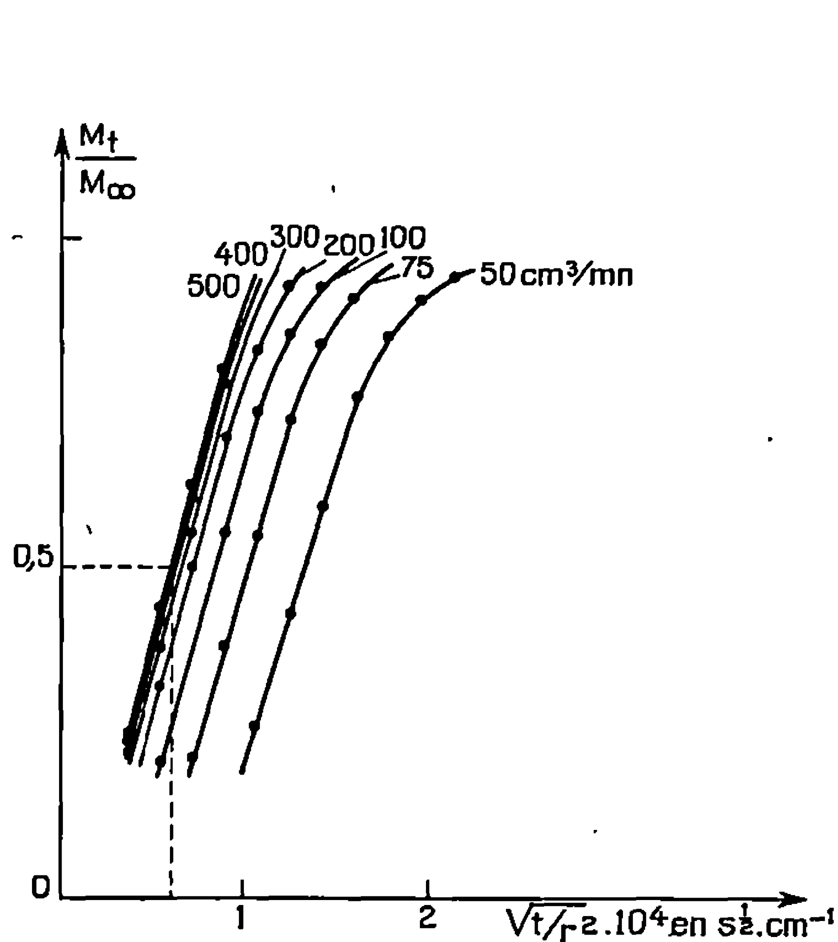


Fig. 3.

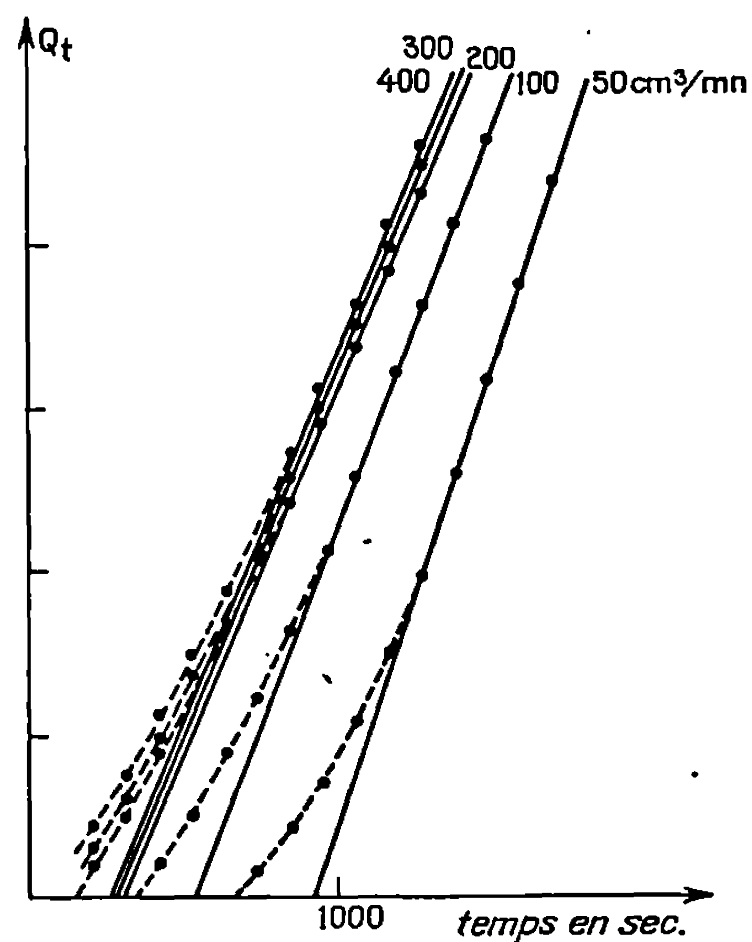


Fig. 4.

Fig. 3. — Courbes de variation de M_t/M_∞ en fonction de $\sqrt{t/r^2}$ à 20°C et à différents débits du gaz vecteur.

Fig. 4. — Courbes de variation de Qt en fonction de t à 20°C et à différents débits du gaz vecteur.

linéaires obtenues sont parrallèles, la vitesse du phénomène global étant alors déterminée essentiellement par la diffusion de l'eau dans la fibre. La pente a de ces droites permet d'obtenir une valeur D indépendante du débit du gaz vecteur.

$$D = \frac{2,3 r^2 a}{\pi^2} = \frac{2,3.(11,5)^2.10^{-8}.3.10^{-3}}{(3,14)^2} \simeq 0,9.10^{-9}\,\text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

La valeur de D peut aussi être déduite de l'étude de la variation de M_t/M_∞ en fonction de $\sqrt{t/r^2}$ (9). En particulier, lorsque le coefficient de diffusion est constant, il est commode de considérer la valeur de t/r^2 pour laquelle $M_t/M_\infty = 0,5$ qui est donnée par la relation

$$\left(\frac{t}{r^2}\right)_{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{\pi^2 D}\log\left[\frac{\pi^2}{16} - \frac{1}{9}\left(\frac{\pi^2}{16}\right)^9\right].$$

La détermination expérimentale du temps de demi-désorption $t_{1/2}$ permettra donc d'accéder facilement à la valeur du coefficient de diffusion en ce point. Lorsque le débit du gaz vecteur croît, le temps $t_{1/2}$ tend vers une valeur limite qui est seule retenue (*fig.* 3). Pour le débit maximal atteint ici (600 cm³/mn), il a été obtenu

$$D = \frac{0,04919\, r^2}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0,04919.(11,5)^2.10^{-8}}{74} \simeq 0,88.10^{-9}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

La méthode du « time lag » [9] a aussi été utilisée. Les quantité Qt de vapeur ayant diffusé à travers les éléments de fibres à partir de l'injection du mélange gaz vecteur-vapeur d'eau seront proportionnelles aux aires limitées par la courbe d'absorption sur le chromatogramme (*fig.* 1). La courbe $Qt = f(t)$ présente une portion droite dont l'abscisse à l'origine $L = r^2/6D$ tend vers une valeur limite lorsque le débit augmente. D'où

$$D = \frac{r^2}{6L} = \frac{(11,5)^2.10^{-8}}{6.300} \simeq 0,73.10^{-9}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

(*) Séance du 15 juin 1970.

[1] I. Crank, *Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1956.
[2] A. V. Hill, *Proc. Roy. Soc.*, B, 104, nº 39, 1928.
[3] B. Olofsson, *J. Chem. Phys.*, 55, 1958, p. 285.
[4] R. Mc Gregor, *J. Soc. Dyers. Colour*, 81, 1965, p. 429.
[5] A. H. Wilson, *Phil. Mag.*, 39, 1948, p. 48.
[6] G. Edel, B. Chabert et J. Chauchard, *Bull. I. T. F.* (sous presse).
[7] D. Jeschke et H. A. Stuart, *Z. Naturf.*, 16 *a*, 1961, p. 37.
[8] A. W. Myers, I. A. Myer, C. E. Rogers, V. Stannett et M. Szwarc, *Tappi*, 44, 1961.
[9] I. Crank et G. S. Park, *Diffusion in Polymers*, Academic Press, Londres et New-York, 1968.

(*Faculté des Sciences de Lyon,*
Laboratoire
de Chimie 1er *cycle, III,*
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône*
et *Centre de Recherches de la Soierie*
et des Industries textiles,
7, *rue Saint-Polycarpe,*
69-*Lyon,* 1er, *Rhône.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence d'agents complexants sur l'activité et la stabilité de catalyseurs d'oxydation organosolubles à base de cobalt.* Note (*) de M. **Maxime Allard**, présentée par M. Georges Champetier.

L'activité des catalyseurs d'oxydation classiques (siccatifs) à base de cobalt, utilisés dans les processus d'autoxypolymérisation des esters polyéniques naturels (siccativité des huiles) ne dépend que de la quantité de cobalt sous forme soluble dans le milieu, quel que soit le mode de liaison de l'atome de cobalt avec les radicaux organiques combinés.

L'action des agents complexants n'intervient que sur la conservation des propriétés catalytiques, totalement annihilées si le cobalt est sous forme de précipité ou de complexe stable.

En vue d'accélérer le processus chimique d'autoxypolymérisation, responsable du phénomène de siccativité des esters glycériques naturels d'acides polyéniques supérieurs, certains catalyseurs d'oxydation, usuellement appelés « siccatifs » sont utilisés. Ces siccatifs sont très souvent constitués par des sels de cobalt d'acides organiques. Les exigences de la technique industrielle actuelle visent principalement l'obtention de catalyseurs les plus actifs possible et conservant cette activité dans le temps.

Dans le travail rapporté ici, l'efficacité de l'action catalytique a été évaluée en mesurant l'absorption pondérale relative d'oxygène par des esters méthyliques d'acides gras totaux d'huile de lin. Cette opération se fait facilement par pesées successives des esters contenus dans une demi-boîte de Pétri, sur une épaisseur d'environ 1 mm et présentant toujours la même surface de contact avec l'air ambiant, à la température de $18 \pm 1^{\circ}C$ et dans une humidité relative de 50 %.

La concentration en ion cobalt a été fixée dans tous les cas à 0,05 % en poids des esters mis en œuvre.

Par cette méthode, une première constatation expérimentale a mis en évidence que la nature de l'anion lié au cobalt n'avait aucune influence sur l'allure générale de la fixation d'oxygène. Les anions mis en œuvre étant : naphténique, octoïque (éthyl-2 hexanoïque), diméthyl-2.2 heptanoïque, perfluorobutyrique, perfluorooetoïque, octohydroxamique [(1) à (4)].

En vue de déterminer si la nature de la liaison du cobalt avec le substrat organique avait un effet fondamental, nous avons effectué les même mesures avec l'acétylacétonate de cobalt, soluble dans les esters méthyliques avec changement de couleur.

Il s'avère que l'activité de ce complexe non décomposé est identique à celle d'un sel d'acide organique.

Dans une troisième étape, nous avons cherché a mettre en évidence si l'action d'un agent complexant pouvait modifier l'activité d'un catalyseur habituellement utilisé sous forme d'un sel normal.

Dans cette intention, nous avons complexé un catalyseur classique (mélange de sels de cobalt d'acides aliphatiques α-bisubstitués de 9 à 11 atomes de carbone) avec des corps variés.

Ces agents complexants utilisés étaient : l'eau, l'orthophénanthroline, le 2.2'-bipyridyle, la morpholino-2 nitro-5 pyridine et la diméthylamino-2 pyridine. Ces corps ont été choisis dans une liste importante citée par Zettlemoyer et Myers (5).

Chaque espèce a été préalablement étudiée seule pour vérifier qu'elle ne possédait aucune action spécifique, ce qui est le cas.

Ces agents complexants sont additionnés au sel de cobalt dans les proportions molaires Co^{2+}/Agent complex. respectivement égales à 1/1, 1/2, 1/3 sauf pour l'eau [(6), (7)] où ces proportions sont 1/2, 1/4, 1/6.

Les résultats obtenus sont les suivants :

L'orthophénanthroline et le 2.2'-bipyridyle provoquent une séquestration importante du métal avec une baisse concommitante de l'activité du catalyseur. Cet effet est plus marqué dans le cas du 2.2'-bipyridyle. Inversement, aucune action n'est observable en utilisant la morpholino-2 nitro-5 pyridine ou la diméthylamino-2 pyridine.

L'addition d'eau n'entraîne aucune variation de propriétés, mais renforce l'action séquestrante de l'orthophénanthroline.

Nous avons cherché de plus à savoir quelle pouvait être l'influence des agents complexants sur la persistance des propriétés dans le temps de ces catalyseurs classiques.

Cette étude a pu être menée à bien en dosant la quantité de cobalt restée soluble dans le milieu catalysé, conservé soit en milieu isolé de l'air ambiant, soit en relation avec ce dernier.

Ces dosages sont facilement réalisés en utilisant un spectrophotomètre à absorption de flamme. D'une façon tout à fait générale on a constaté qu'en présence d'air, après quatre mois, la plupart des échantillons ne contiennent plus que des traces de cobalt soluble, sauf ceux pour lesquels l'agent complexant est efficace. Nous avons également constaté que, suivant les sels de cobalt utilisés, sans agents complexants et en l'absence d'air certains précipitent dans le milieu (laurylsarcosinate de cobalt). La quantité de cobalt soluble est alors quasi nulle, mais ce phénomène n'est pas systématique, bien qu'il y ait en général diminution de la concentration en cobalt soluble.

Le cas de l'eau, ajoutée volontairement à titre d'agent complexant semble assez particulier : plus la quantité d'eau ajoutée est élevée, plus la concentration en cobalt soluble est importante :

Après six mois de conservation d'échantillons pour lesquels les quantités d'eau par rapport au cobalt étaient respectivement 2, 4 et 6 moles, les quantités de cobalt solubles étaient : 12, 33 et 330.10^{-6}.

En résumé, nous avons mis en évidence les faits suivants :

— L'action catalytique ne dépend pas de l'anion fixé au cobalt.

— L'utilisation d'un complexe du cobalt soluble ne modifie en rien l'allure du phénomène.

— Les agents complexants susceptibles de former des complexes stables avec les sels de cobalt et d'acides organiques, inhibent l'action catalytique.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) A. Fischer et S. Hanan, *J.A.O.C.S.*, 42, 1965, p. 109-111.

(2) *Philadelphia Society for paint technology J. paint technol*, 40, 1968, p. 528-535 et 41, 1969, p. 623-634.

(3) Fefer et M. Lauer, *J.A.O.C.S.*, 45, 1968, p. 479-480.

(4) H. S. Beretvas, Brevet U. S. n° 2.819.429, 31 décembre 1957.

(5) A. C. Zettlemoyer et R. R. Myers, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1954, p. 2220-2225.

(6) A. Popov et N. Janishlieva, *Nahrung.*, 11, 1967, p. 645-655.

(7) M. H. Dean et G. Skirrow, *Trans. Faraday, Soc.*, 59, 1958, p. 849-862.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire appliquée,
C.N.R.S.,
2-8, *rue Henri-Dunant,*
94-*Thiais, Val-de-Marne.)*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la toluquinone.* Note (*) de M. **Hans Peter Trommsdorff**, Mme **Denise Bordeaux** et M. **Dimitri Mentzafos**, transmise par M. Louis Néel.

On donne les dimensions de la maille élémentaire et le groupe d'espace du cristal de toluquinone et on propose un modèle de la structure cristalline, que confirme la polarisation du spectre dans le visible.

Dans le cadre d'une étude des spectres électroniques de la parabenzoquinone et de ses dérivés substitués en phase monocristalline à basse température [(1), (2)], nous avons été amenés à nous intéresser à la structure cristalline du dérivé méthylé monosubstitué (toluquinone). Il nous a été possible, après avoir déterminé les dimensions de la maille élémentaire et le groupe d'espace, de construire un modèle de la structure cristalline à partir de considérations d'empilement. Nous avons confirmé ce modèle par l'observation des spectres optiques dans trois directions différentes de polarisation.

— La toluquinone utilisée, préparée dans le laboratoire du Professeur Deschamps à Pau, a été soumise, avant emploi, à une purification par sublimation sous vide. Les monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution saturée dans l'éther de pétrole, maintenue à 23 ± 1°C. Ils se présentent sous forme de plaquettes allongées suivant la direction [001], développées parallèlement au plan (010). Ces plaquettes, longues

Tableau.

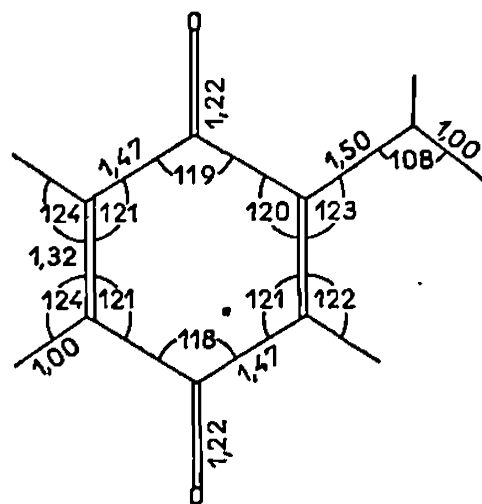
h k l.	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$I_{obs.}$	*h k l.*	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$I_{obs.}$
0 2 0.....	7,087	7,099	F	0 6 1.....	2,230	2,231	m
1 1 0.....	5,943	5,920	tf	2 2 2.....	2,220	2,222	m
0 2 1.....	4,876	4,874	mF	0 2 3.....	2,132	2,134	m
1 1 1.....	4,437	4,441	TF	1 1 3.....	2,094	2,092	tf
0 4 0.....	3,544	3,548	m	1 5 2.....	2,058	2,057	tf
0 0 2.....	3,353	3,356	f	3 1 1.....	2,045	2,045	f
1 3 1.....	3,325	3,326	m	1 7 0.....	1,930	1,936	F
2 0 0.....	3,255	3,256	TF	0 6 2.....		1,934	
0 4 1.....	3,134	3,137	f	1 3 3.....		1,932	
0 2 2.....	3,032	3,035	mF	3 3 1.....	1,891	1,894	m
2 2 0.....	2,958	2,956	mF	0 4 3.....		1,893	
1 1 2.....	2,917	2,920	F	1 7 1.....	1,860	1,860	m
2 2 1.....	2,707	2,709	m	2 6 1.....	1,840	1,841	tf
1 5 0.....	2,605	2,603	mF	3 1 2.....	1,811	1,809	tf
1 3 2.....	2,524	2,524	m	2 2 3.....	1,783	1,785	f
1 5 1.....	2,427	2,428	m	1 5 3.....	1,696	1,697	f
2 4 0.....	2,403	2,400	f	4 0 0.....	1,628	1,629	f
2 0 2.....	2,338	2,338	f	4 2 0.....	1,588	1,587	f

Sont absentes les raies : 130, 042, 060, 241, 310, 330, 242, 260, 080, 350, 081, 332, 172, 004, 351, 262, 243, 024, 063, 114.

tf : très faible; f : faible; m : moyenne; mF : moyennement forte; F : forte; TF : très forte.

de quelques centimètres, larges de quelques millimètres, ont une épaisseur qui varie de quelques centièmes à quelques dixièmes de millimètre.

— Les paramètres de la maille, déterminés à partir de clichés de rotation et de Weissenberg, ont été affinés par une méthode de moindres carrés sur ordinateur « C. A. E. » 510.



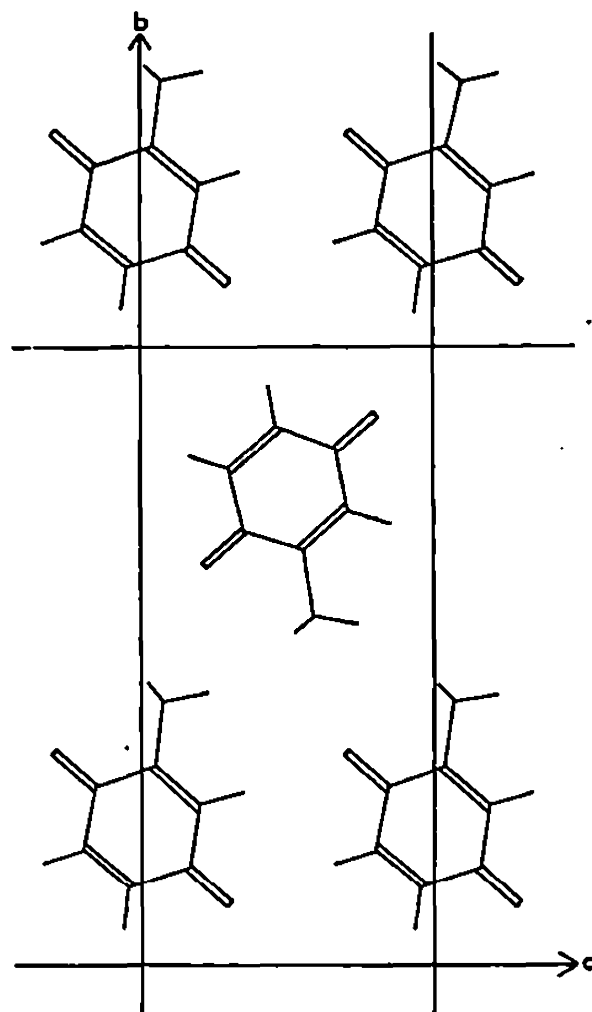


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*.

(*a*) Structure de la molécule de toluquinone.

(*b*) Arrangement des molécules dans le plan (100) du cristal.

Le tableau ci-contre donne le dépouillement d'un diagramme de poudre enregistré avec une chambre à focalisation ($2\pi R = 360$ mm) en utilisant la longueur d'onde K_α du fer.

Les données cristallographiques sont les suivantes :

$a = 6,520$ Å,	$\sigma(a) = 0,002$ Å,	$V = 621,6$ Å^3,
$b = 14,206$ Å,	$\sigma(b) = 0,004$ Å,	Nombre de molécules par maille : $Z = 4$,
$c = 6,719$ Å,	$\sigma(c) = 0,002$ Å,	Densité calculée : 1,31.

Les extinctions systématiques observées étant :

$$hkl : \quad h + k = 2n + 1;$$
$$h0l : \quad l = 2n;$$

les seuls groupes possibles sont C*mcm* et C*mc*2_1. Les quatre molécules se trouvent donc en positions spéciales; la symétrie de cette position ne pouvant être que celle d'un plan de symétrie, le groupe est C*mc*2_1 (la position spéciale de symétrie *m* est d'ordre 8 dans le groupe C*mcm*). Ce résultat est en accord avec la piézoélectricité qui a été observée pour la toluquinone ([3]).

— Les structures cristallines de la parabenzoquinone [4], des trois dérivés diméthylés [[5], [6], [7]] et du dérivé tétraméthylé [8] sont connues. A partir de ces données nous avons choisi une structure raisonnable pour la molécule de toluquinone (*fig.* 1 *a*) et cherché un modèle du cristal qui respecte les distances de contact intermoléculaires trouvées pour la parabenzoqui-

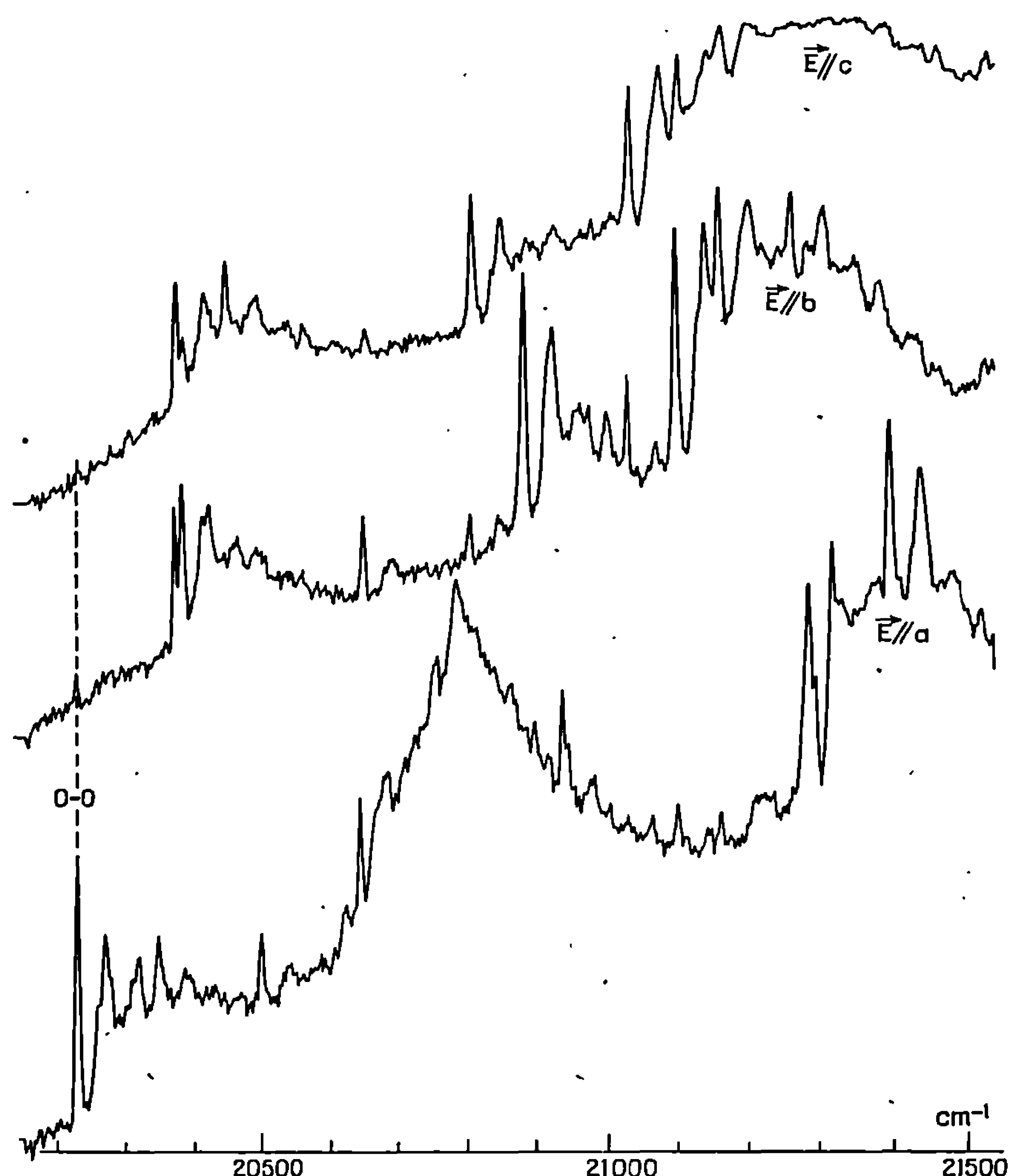


Fig. 2. — Début du spectre d'absorption à 4,2°K du monocristal de toluquinone pour trois directions de polarisation parallèles aux axes cristallographiques.

none et les autres dérivés méthylés : (C...O = 3,3 Å; C...C = 3,4 Å; C...H = 3,0 Å; O...H = 2,5 Å; H...H = 2,5 Å). Les conditions restrictives de groupe d'espace et d'encombrement favorisent une seule disposition; la figure 1 *b* montre l'arrangement des molécules dans le plan miroir (100) du cristal. Le centre du cycle carboné d'une molécule a pour coordonnées : (0; 0,225; 0); la direction oxygène-oxygène fait un angle de 40°,5 avec l'axe [001] du cristal.

— Nous donnons, dans la figure 2, les enregistrements microphotométriques du spectre visible d'absorption observé à 4,2°K sur un monocristal de toluquinone, pour les trois directions de polarisation parallèles aux axes

cristallographiques. Ce spectre, qui présente une structure en bandes fines, est fortement polarisé. Nous nous bornons à montrer ici que l'observation spectroscopique en lumière polarisée confirme le modèle de structure cristalline proposée; l'interprétation détaillée du spectre d'absorption sera publiée par ailleurs.

Nous avons montré antérieurement [(1), (9)] que les spectres électroniques que l'on observe dans le visible pour la parabenzoquinone et ses dérivés substitués en phase monocristalline, sont bien décrits par le modèle du « gaz orienté » qui assimile le cristal à une collection de molécules sans interactions et d'orientations privilégiées. La transition électronique singulet-singulet qui est à l'origine des spectres observés est de caractère $n - \pi^*$, et met en jeu essentiellement les électrons non liants des atomes d'oxygène; pour la molécule isolée (de parabenzoquinone ou d'un quelconque dérivé), l'absorption correspond essentiellement à une direction de polarisation parallèle à l'axe qui joint les atomes d'oxygène. On observe que l'absorption du monocristal de toluquinone est faible pour une direction de polarisation parallèle à l'axe cristallographique a et maximale pour une direction de polarisation parallèle à l'axe c. Ce résultat est en accord avec l'orientation des molécules dans la structure cristalline proposée. Par ailleurs, les règles de sélection prévoient, pour la transition électronique pure de la molécule de toluquinone, un moment de transition perpendiculaire au plan de la molécule. La polarisation que l'on observe, dans le cristal, pour la première bande du spectre d'absorption, confirme également le modèle cristallographique proposé.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) H. P. TROMMSDORFF, P. SAHY et J. KAHANE-PAILLOUS, *Spectrochim. Acta*, 26 A 1970, p. 1135.

(2) H. P. TROMMSDORFF, Communication au *Xe Congrès européen de Spectroscopie moléculaire*, Liège, 1969.

(3) V. A. KOPTZNIK, *Izvest. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 20, 1956, p. 219.

(4) J. TROTTER, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 86.

(5) D. RABINOVICH et G. M. J. SCHMIDT, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2014.

(6) D. RABINOVICH et G. M. J. SCHMIDT, *J. Chem. Soc.*, (B), 1967, p. 127.

(7) D. RABINOVICH, *J. Chem. Soc.*, (B), 1967, p. 140.

(8) D. RABINOVICH, G. M. J. SCHMIDT et E. UBELL, *J. Chem. Soc.*, (B), 1967, p. 131.

(9) H. P. TROMMSDORFF et J. KAHANE-PAILLOUS, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 960.

(Laboratoire de Spectrométrie physique associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, Domaine Universitaire, 38-Saint-Martin-d'Hères, Isère.)

MICROANALYSE. — *Sur la conversion quantitative du soufre « organique » en dioxyde de soufre par combustion dans l'oxygène.* Note (*) de MM. **Daniel Fraisse** et **Roger Lévy**, présentée par M. Henri Moureu.

Les auteurs décrivent une méthode de combustion, en tube de silice, de prélèvements décimilligrammiques de composés organiques contenant les éléments C,H,N,O et S, qui permet une transformation quantitative du soufre en dioxyde de soufre et évite simultanément la formation des oxydes acides de l'azote.

La tendance actuelle à l'automatisation des méthodes de microdosages des éléments dans les composés organiques conduit souvent à la substitution, aux dosages proprement chimiques, de mesures physiques effectuées sur des espèces chimiques gazeuses représentatives des éléments à doser. Ce processus implique que l'élément à doser soit représenté par une espèce chimique unique.

Nos travaux en cours portant sur le microdosage du soufre sur des prélèvements analytiques *décimilligrammiques* de composés organiques nous ont conduits, pour représenter cet élément, à choisir le dioxyde de soufre SO_2, en vue de sa mesure absolue ultérieure. Ce composé est obtenu par combustion de la substance organique dans l'oxygène; il nous importe donc qu'il soit le seul produit de combustion du soufre, à l'exclusion du trioxyde de soufre. Par ailleurs, les composés organiques soufrés considérés pouvant contenir simultanément de l'oxygène et de l'azote, il nous importe également que la combustion ne donne pas naissance à des oxydes acides de l'azote.

Plusieurs auteurs ont étudié ces problèmes. C'est ainsi que Malissa et collaborateurs [1] ont décrit une méthode de microdosage du soufre faisant appel à la combustion instantanée du prélèvement analytique sous courant d'oxygène (débit de 400 $cm^3.mn^{-1}$) à la température de 1 400°C. Dans ces conditions le soufre est quantitativement transformé en dioxyde de soufre tandis que les oxydes d'azote ne se forment pas. Toutefois le débit élevé d'oxygène qui conduit à obtenir le dioxyde de soufre dans un très grand excès de ce gaz serait incompatible avec le principe de mesure auquel nous nous proposons de faire appel dans une étude ultérieure. D'autre part, nous désirons travailler en tube de silice, matériau plus sûr [2] que les substances réfractaires alumino-siliciques (mullite, porcelaine, alumine, etc.) habituellement employées à cette fin, mais qui ne supporte pas d'être employé dans un domaine de température supérieur à 1150-1 200°C.

D'après Meloan et coll. [3] la combustion à 850°C dans l'oxygène de composés organiques soufrés, en présence de catalyseur platine-amiante platiné, conduirait à une conversion quantitative du soufre en dioxyde de soufre. Cette méthode paraît séduisante car elle permet aux auteurs

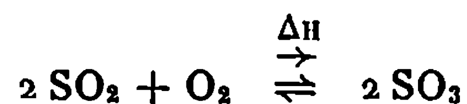
de travailler dans un tube de silice à une température relativement peu élevée; nous avons tenté d'adapter son principe à notre problème en utilisant comme catalyseur de la toile de platine (625 mailles.cm^{-2}) alternée avec de l'amiante platiné à 15 %. En opérant dans l'oxygène, il nous est apparu que la conversion du soufre en dioxyde de soufre n'est pas quantitative mais qu'elle s'accompagne de la formation de trioxyde de soufre dont la proportion varie en fonction de la structure moléculaire du composé organique analysé. Il n'en est pas moins possible d'obtenir des résultats relativement précis du dosage du soufre si celui-ci est effectué sur des prélèvements analytiques milligrammiques et si le résultat final n'est pas l'expression d'une mesure absolue mais s'obtient à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement établie à partir de substances-types à teneurs connues en soufre. Pour obtenir un rendement quantitatif en dioxyde de soufre il est nécessaire d'élever la température de combustion et d'augmenter la vitesse du courant d'oxygène, ce qui revient à appliquer le principe de la méthode de Malissa (*loc. cit.*). Par ailleurs, la méthode de Méloan donne lieu, lors de la combustion de composés simultanément azotés, à la formation d'oxydes de l'azote que nous voulons éviter.

Dugan et Aluise [4] évitent les perturbations qu'apporteraient les oxydes de l'azote en les réduisant sur du cuivre à 650 ± 2 C après combustion du prélèvement organique (quelques milligrammes) dans l'hélium à 40 % d'oxyène en vue de doser simultanément le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre. Cette méthode présente plusieurs inconvénients; le cuivre réduit réagit non seulement sur l'oxygène du gaz vecteur, en le fixant, mais également sur le dioxyde de soufre; comme les auteurs le remarquent il s'en suit des résultats erronés par défaut jusqu'à ce que le cuivre ait atteint un certain degré de saturation mais il apparaît ensuite un important effet de mémoire qui se traduit par une récupération de « soufre » d'une analyse sur la suivante. Ce système de compensation d'erreurs n'est absolument pas transposable dans le domaine analytique des prélèvements décimilligrammiques.

En conséquence, les travaux cités n'apportant pas de solution satisfaisante au problème ici posé, nous avons dû mettre au point la méthode de combustion objet du présent travail.

Lors de la combustion d'un composé organique dans l'oxygène pur il se forme généralement un mélange de dioxyde et de trioxyde de soufre. Deux voies peuvent conduire à la formation de ce dernier.

La première voie passe par l'oxydation du dioxyde de soufre. A cet égard, l'étude de l'équilibre thermodynamique



$$2\,SO_2 + O_2 \overset{\Delta H}{\rightleftharpoons} 2\,SO_3$$

qui s'accompagne d'une variation d'enthalpie $\Delta H = -45\,200$ cal montre que la réaction d'oxydation est d'autant plus favorisée que la température

est plus basse et que la pression partielle d'oxygène est plus élevée. Par ailleurs, cette réaction étant lente, il est possible d'empêcher qu'elle ait le temps de donner lieu à établissement de l'équilibre si les gaz de combustion sont rapidement élués hors de la zone chaude de l'appareil.

La deuxième voie de production de trioxyde de soufre est sa formation directe sur le site de combustion, ce qui dépend de l'environnement de l'atome de soufre dans la molécule organique qui brûle.

Si la combustion est produite à haute température (1 100C) et sous faible pression partielle d'oxygène par utilisation d'un mélange d'un gaz inerte et d'oxygène en faible proportion (3 % par exemple), l'appauvrissement en oxygène de la phase gazeuse peut conduire à l'obtention d'une atmosphère réductrice et corrélativement à la transformation du trioxyde en dioxyde de soufre. Cette réaction est accélérée par la présence d'un catalyseur tel que le platine. Le rôle important de la propriété réductrice de l'atmosphère est facilement mis en évidence lors de la *combustion* de sulfates métalliques donnant lieu à la formation directe de trioxyde de soufre. Dans ce cas il est absolument nécessaire d'ajouter au prélèvement analytique un porteur de carbone (composé organique) dont la présence engendre l'atmosphère réductrice qui seule permet alors l'obtention quantitative de dioxyde de soufre.

Compte tenu de ces remrques, notre méthode comporte l'introduction d'un prélèvement analytique décimilligrammique dans une chambre à combustion portée à la température de 1 100C et balayée par de l'hélium oxygéné à 3 % sous débit de 80-100 $cm^3.mn^{-1}$. Les gaz de combustion passent ensuite sur un catalyseur de platine et d'amiante platiné à 15 % porté à la température de 1000C qui régularise la combustion et favorise la formation de dioxyde de soufre. Cet ensemble de 340 mm de longueur constitue le tube à combustion; il est réalisé à partir d'un tube de silice pure transparente, de diamètres 11 et 8 mm, divisé en deux parties de longueurs identiques de 165 à 170 mm dont la première constitue la chambre de combustion et la deuxième contient le catalyseur.

Les précédentes conditions opératoires permettent d'obtenir une conversion quantitative du soufre en dioxyde de soufre lors de la combustion de prélèvements analytiques décimilligrammiques. Elles permettent, en outre, la combustion des composés organiques azotés sans donner lieu à la formation d'oxydes de l'azote à caractère acide.

En vue d'étudier la méthode de combustion, dont le principe vient d'être décrit, le dioxyde de soufre formé est dosé par acidimétrie coulométrique, après sa transformation en acide sulfurique.

A l'instar de Debal et Lévy ([5]) le coulomètre utilisé est un appareil commercial initialement conçu pour le dosage du soufre dans les aciers ([6]). A la sortie du tube à combustion les gaz sont élués dans un tube de polyéthylène de 80 cm de longueur et de 3 mm de diamètre intérieur jusqu'à la cellule coulométrique où a lieu le titrage. Si le trioxyde de soufre venait

à se former au cours de la combustion, ce dernier n'atteindrait pas la cellule, ce qui conduirait à l'obtention de résultats erronés par défaut. Si les oxydes de l'azote à caractère acide venaient à se former par combustion de composés azotés, ils seraient élués comme le dioxyde de soufre jusqu'à la cellule de titrage ce qui conduirait à des résultats erronés par excès et permettrait donc de les mettre en évidence (en particulier pour la combustion de composés azotés non soufrés qui autrement ne donneraient pas lieu à la formation de produit acide dans la cellule électrochimique).

Notre méthode de combustion des composés organiques contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène et du soufre résout donc le problème posé.

En outre, et bien que ce ne soit pas l'objectif visé, elle nous a permis de mettre au point une méthode rapide de dosage du soufre sur des prélèvements analytiques décimilligrammiques, fondée sur la combustion et l'acidimétrie coulométrique ci-dessus décrites. Elle fera l'objet d'une publication prochaine.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) E. Pell, L. Machherndl et H. Malissa, *Mikrochim. Acta*, 1963, p. 615.

(2) La silice pure, de par ses caractéristiques et son homogénéité, présente une résistance maximale aux chocs thermiques et aux actions chimiques (halogènes, acides, sels métalliques oxygénés).

(3) D. R. Beuerman et C. E. Meloan, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 319.
(4) G. Dugan et V. A. Aluise, *Anal. Chem.*, 41, 1969, p. 495.
(5) E. Debal et R. Lévy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 426.

(6) Coulomètre « Schoeps » modifié en vue de doubler sa sensibilité de mesure.

(Service Central de Microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique, 2, rue Henri-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du système ternaire* Ni-S-Se. Note (*) de MM. **Jean-Victor Cordonnier, Jacques Rey** et **Marc Laffitte**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des sulfoséléniures de nickel de composition $Ni(S_{1-x}Se_x)_{1,02}$ à structure hexagonale de type NiAs ont été synthétisés. Leurs paramètres cristallographiques ont été mesurés. Il existe une solution solide continue entre $NiS_{1,02}$ et $NiSe_{1,02}$.

Les études cristallographiques du monoséléniure de nickel hexagonal de type NiAs (groupe spatial $P\,6_3mc$) entreprises à 550°C par Grønvold et Jacobsen [1] ont montré que la phase non stœchiométrique $NiSe_{1+x}$ s'étend de $NiSe_{1,02}$ à $NiSe_{1,30}$ avec passage aux environs de $NiSe_{1,20}$ de la symétrie hexagonale $P\,6_3me$ à une symétrie monoclinique $C\,2/m$. Ces résultats ont été confirmés par une étude récente effectuée à 580°C par Grønvold, Møllerud et Røst [2].

L'un de nous a montré que le monosulfure de nickel à structure NiAs de groupe spatial $P\,6_3mc$ présente un domaine de composition de NiS à $Ni_{0,943}S$ [3].

En 1962 Klemm [4] a mis en évidence l'existence d'une solution solide continue entre NiS_2 et $NiSe_2$, ces deux composés ayant la structure cubique de la pyrite.

Dans un autre travail [5] deux d'entre nous ont montré que l'introduction du lithium dans le réseau du monosulfure de nickel produisait un élargissement considérable du domaine de stabilité de la phase hexagonale de type NiAs.

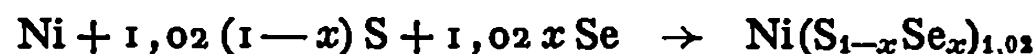
Récemment E. Røst et E. Vestersjø [6] dans leur étude à 580°C du diagramme ternaire Ni-Se-Te ont mis en évidence l'existence d'une solution solide continue entre les phases non stœchiométriques $NiTe_{1+x}$ et $NiSe_{1+x}$ à structure NiAs.

Les composés $Ni_{1-x}S$ et $NiSe_{1-x}$ ayant la même structure hexagonale de type NiAs il nous a semblé intéressant d'introduire du sélénium dans le réseau du sulfure de nickel et de voir si l'on pouvait passer de manière continue de $Ni_{1-x}S$ à $Ni_{1-x}Se$. Nous avons donc entrepris l'étude à 600°C de composés ternaires de type $Ni(S_{1-x}Se_x)_{1,02}$. Comptant poursuivre cette étude en vue de déterminer le domaine de stabilité de la phase hexagonale de type NiAs dans le diagramme ternaire Ni-S-Se, nous avons choisi cette valeur afin de ne pas être gênés par la surstructure qui apparaît à basse température pour le composé $NiSe_{1,15}$ et qui disparaît au-dessus de 550°C.

Les échantillons sont préparés par synthèse directe à partir de soufre (99,9999 %), de nickel (99,999 %) et de sélénium (99,999 %). Des traces d'oxyde de nickel ayant été détectées aux rayons X lors des premières pré-

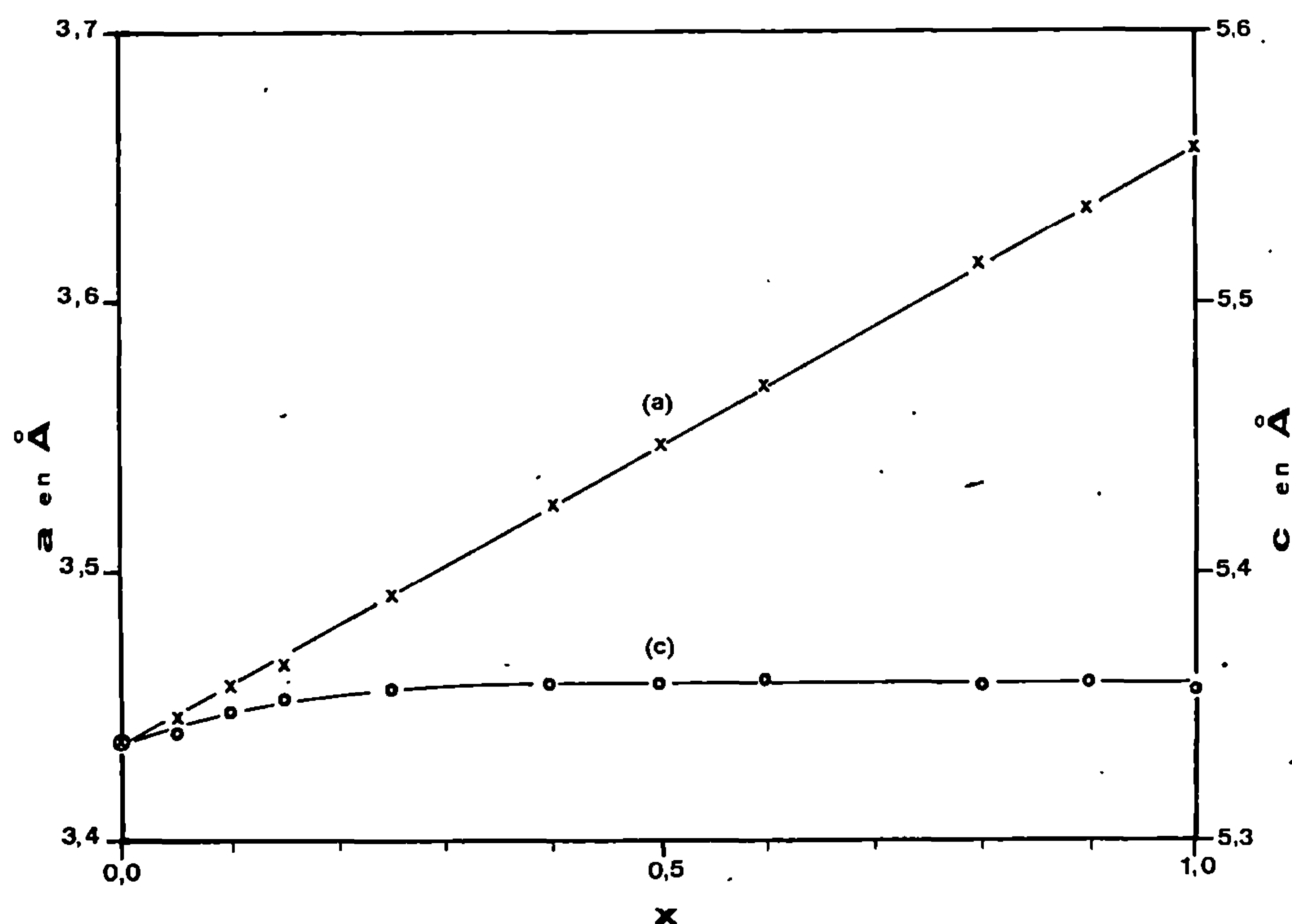
parations, nous avons été amenés à purifier le nickel utilisé par chauffage à 600°C sous un courant d'hydrogène U sec pendant 14 h.

Les quantités de réactifs relatives à la composition désirée et déterminées à l'aide de la relation



$$\mathrm{Ni} + 1{,}02\,(1-x)\,\mathrm{S} + 1{,}02\,x\,\mathrm{Se} \rightarrow \mathrm{Ni}(\mathrm{S}_{1-x}\mathrm{Se}_x)_{1{,}02}$$

sont mises en présence dans des ampoules en « vycor ».



Ces ampoules sont scellées après un dégazage poussé et portées à 600°C pendant 10 jours. Après trempe à la température ambiante, le composé obtenu est broyé au mortier d'agate, puis reporté à 600°C sous vide pendant 3 jours pour améliorer son état cristallin.

La mesure des paramètres cristallographiques se fait à l'aide d'un diffractomètre Θ 60 de la « Compagnie Générale de Radiologie ». Le rayonnement X utilisé est celui du cuivre ($\lambda = 1{,}5400$ Å). Il est fourni par un tube scellé à microfoyer linéaire, de 1 200 W/mm² de densité de charge. L'étalonnage est fait avec de l'oxyde de zinc.

L'exploitation des diagrammes nous a permis de calculer les paramètres cristallographiques des différents échantillons. Les valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans le tableau.

Sur le graphe nous avons porté les variations des paramètres a et c en fonction de la composition x.

On note, pour a, une croissance linéaire avec la composition entre les valeurs relevées pour NiS et NiSe, alors que pour c une valeur voisine

TABLEAU.

Composition.	a (Å).	c (Å).	$\frac{c}{a}$.
$NiS_{1,02}$	3,4365	5,3364	1,5528
$Ni(S_{0,95}Se_{0,05})_{1,02}$	3,4445	5,3380	1,5497
$Ni(S_{0,00}Se_{0,10})_{1,02}$	3,4570	5,3480	1,5470
$Ni(S_{0,85}Se_{0,15})_{1,02}$	3,4640	5,3520	1,5450
$Ni(S_{0,75}Se_{0,25})_{1,02}$	3,4905	5,3556	1,5343
$Ni(S_{0,60}Se_{0,40})_{1,02}$	3,5240	5,3580	1,5204
$Ni(S_{0,50}Se_{0,50})_{1,02}$	3,5460	5,3580	1,5110
$Ni(S_{0,40}Se_{0,60})_{1,02}$	3,5695	5,3612	1,5019
$Ni(S_{0,20}Se_{0,80})_{1,02}$	3,6120	5,3585	1,4835
$Ni(S_{0,10}Se_{0,00})_{1,02}$	3,6342	5,3590	1,4746
$NiSe_{1,02}$	3,6575	5,3540	1,4638

de celle de NiSe est atteinte dès le composé $Ni(S_{0,85}Se_{0,15})_{1,02}$. La maille croît donc d'une façon plus importante suivant l'axe a lors du passage de NiS à NiSe.

Comme nous le pensions *a priori*, on passe d'une façon continue de $NiS_{1,02}$ à $NiSe_{1,02}$ tout en conservant la structure NiAs.

Afin de déterminer la nature des défauts dans le réseau, une étude de la densité des différents échantillons est en cours.

(*) Séance du 11 mai 1970.

(1) F. Grønvold et E. Jacobsen, *Acta Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 1440.
(2) F. Grønvold, R. Møllerud et E. Røst, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 1997.
(3) M. Laffitte et J. Bénard, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 518.
(4) D. D. Klemm, *News Jb. Min. Mh.*, 2, 1962, p. 32.
(5) J. Rey et M. Laffitte, *Acta Cristall.*, 21, 1966, p. 686.
(6) E. Røst et E. Vestersjø, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 2118.

(Laboratoire de Chimie générale,
U. E. R. de Chimie Saint-Charles,
Faculté des Sciences,
3, place Victor-Hugo,
13-Marseille, 3e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la réduction des phases intermédiaires des systèmes* La_2O_3-TiO_2 *et* Nd_2O_3-TiO_2. Note (*) de

Mlles **Anne-Marie Lejus** et **Francine Queyroux**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction par l'hydrogène à différentes températures des différentes phases des systèmes Ln_2O_3-TiO_2 (o à 33 moles % Ln_2O_3) conduit à la formation d'une phase pérovskite de formule $Ln_{0,8}\square_{0,2}TiO_3$ cubique pour Ln = La et orthorhombique pour Ln = Nd. Cette phase se détruit par réoxydation en donnant transitoirement naissance à une autre pérovskite $Ln_{2/3}\square_{1/3}TiO_3$ qui peut aussi être obtenue par cristallisation de coprécipités amorphes $Ln_2O_3 + TiO_2$.

Dans plusieurs publications précédentes, les diagrammes d'équilibre des systèmes Ln_2O_3-TiO_2 (1) ont été décrits [(2), (3)]. Si l'on considère le domaine de composition compris entre o et 33 % moles Ln_2O_3, on peut classer ces systèmes en deux groupes selon la nature des phases présentes :

Groupe I (Ln = La, Nd) : deux composés stœchiométriques :

9 $TiO_2.2Ln_2O_3$ ou $Ln_4Ti_9O_{24}$ de structure inconnue;

2 $TiO_2.Ln_2O_3$ ou $Ln_2Ti_2O_7$ monoclinique (4).

Groupe II (Ln = Sm...Lu) : une phase non stœchiométrique $Ln_2Ti_2O_7$ (pyrochlore).

Dans ces divers composés, le titane 4 + peut être réduit par l'hydrogène à un degré d'oxydation inférieur selon des processus variant avec la nature de l'élément lanthanide.

Nous nous proposons de décrire les résultats obtenus dans l'étude des réactions de réduction des composés appartenant aux systèmes du groupe I. La réduction est effectuée, soit à haute température à la fusion au voisinage de 2 000°C dans un plasma d'argon hydrogéné (10 % H_2), soit à température moyenne (1150°C). Nos résultats sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU.

Composition globale Ln_2O_3 %.	Phases présentes.	Réduction 1150°C.	Réduction 2 000°C.
0......	TiO_2	Ti_3O_5	$Ti_3O_5 + Ti_2O_3$ (5)
18......	$Ln_4Ti_9O_{24}$	Pr + Ti_3O_5	Pr + Ti_3O_5
20-30....	$Ln_4Ti_9O_{24} + Ln_2Ti_2O_7$	Pr + Ti_3O_5	Pr + Ti_3O_5
30......	$Ln_4Ti_9O_{24} + Ln_2Ti_2O_7$	Pr	Pr
33......	$Ln_2Ti_2O_7$	Traces Pr + $Ln_2Ti_2O_{7-\varepsilon}$	Pr + $Ln_2Ti_2O_{7-\varepsilon}$

La phase pérovskite Pr apparaît seule dans la réduction d'un mélange initial contenant 30 % moles Ln_2O_3. Elle est cubique pour Ln = La, orthorhombique pseudo-cubique pour Ln = Nd. Sa formule, confirmée par des mesures de densité est voisine de $Ln_{0,8}\square_{0,2}Ti^{3+}_{0,45}Ti^{4+}_{0,55}O_3$ ($d_{th} = 5,84$, $d_{ex} = 5,75$ pour Ln = La). Elle est analogue aux phases pérovskite du

système La-Ti-O [(6), (7)]. Sa réoxydation ménagée (argon oxygéné) se produit à partir de 400°C. Elle se manifeste par un changement progressif de coloration [noir → gris → blanc (La) ou mauve (Nd)], une déformation transitoire de la maille que nous ne pouvons actuellement interpréter (Pér. déformée) et l'apparition de $Ln_2Ti_2O_7$. Le produit final de la réaction de réoxydation de la phase « pérovskite déformée » est cubique. Nous lui avons attribué la formule $Ln_{2/3}\square_{1/3}Ti^{4+}O_3$ ($d_{th} = 5{,}36$, $d_{ex} = 5{,}26$ pour Ln = La). Au-dessus de 1000°C cette phase pérovskite donne naissance aux composés stables $Ln_4Ti_9O_{24}$ et $Ln_2Ti_2O_7$. La phase pérovskite $Ln_{2/3}TiO_3$ apparaît donc comme une phase nouvelle probablement métastable du diagramme TiO_2-Ln_2O_3. Dans le cas du lanthane, nous avons pu effectivement la préparer par cristallisation à l'air (pic d'A. T. D. à 850°C) d'un coprécipité amorphe d'oxydes mixtes $La_2O_3 + 3\,TiO_2$. A 1000°C, on obtient uniquement les deux composés $La_4Ti_9O_{24}$ et $La_2Ti_2O_7$.

La cristallisation à l'air d'un coprécipité amorphe $Nd_2O_3 + 3\,TiO_2$ ne conduit pas à la formation de la phase $Nd_{2/3}\square_{1/3}TiO_3$, mais à celle d'une phase pyrochlore de formule $Nd_{2-x}Ti_{2+x}O_{7+(x/2)}$ ($x = 0{,}4$). La présence d'une telle phase pour cette composition se justifie aisément par des considérations dimensionnelles : l'existence d'un composé de type pyrochlore $Ln_2Ti_2O_7$ est liée à la valeur du rapport $R = r_{Ln^{3+}}/r_{Ti^{4+}}$ qui doit être compris entre 1,20 et 1,50 environ (8). Pour la composition Nd_2O_3-$2\,TiO_2$ le rapport R = 1,52 et le composé pyrochlore stœchiométrique $Nd_2Ti_2O_7$ n'existe pas. Pour la composition Nd_2O_3-$3\,TiO_2$ la valeur de ce rapport est égale à 1,42. Pour une même composition, dans le système TiO_2-La_2O_3, la valeur de R est égale à 1,54 et il n'apparaît pas de phase pyrochlore.

Le composé pyrochlore $Nd_{2-x}Ti_{2+x}O_{7+(x/2)}$ se détruit au-dessus de 1000°C pour donner les composés $Nd_4Ti_9O_{24}$ et $Nd_2Ti_2O_7$.

Nous poursuivons actuellement ce même type d'étude dans le cas de systèmes Ln_2O_3-TiO_2 appartenant au groupe II.

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) J. B. MAC CHESNEY et H. A. SAUER, *J. Amer. Cer. Soc.*, 45, 1962, p. 416.
(2) R. COLLONGUES, F. QUEYROUX, M. PEREZ Y JORBA et J. C. GILLES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1141.
(3) F. QUEYROUX, A. HARARI et R. COLLONGUES, *Bull. Soc. franç. Cér.*, 72, 1966, p. 37.
(4) F. QUEYROUX, M. HUBER et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 806.
(5) D. GOLDBERG, *Rev. Int. Hautes Temp. et Réfract.*, 5, 1968, p. 181.
(6) M. KESTIGIAN et R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6199.
(7) W. D. JOHNSTON et D. SESTRICH, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 20, 1961, p. 32.
(8) M. PEREZ Y JORBA, M. FAYARD et R. COLLONGUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 155.

(Laboratoire de Chimie appliquée de l'État solide, Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'élaboration et la caractérisation de monocristaux de galline* Ga_2O_3. Note (*) de MM. **Marcel Saurat**, **Alexandre Revcolevschi** et **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des monocristaux de galline Ga_2O_3-β de grande pureté et de grandes dimensions sont élaborés par la méthode de la « zone flottante », appliquée au four à image. Des cristaux de Ga_2O_3-β sont également préparés par la méthode des flux et la méthode de Verneuil ainsi que par dépôt à partir de la phase vapeur. La densité de dislocations de ces cristaux est comparée à celle des cristaux élaborés par fusion de zone.

Le sesquioxyde de gallium Ga_2O_3 (galline) existe sous cinq formes cristallographiques $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$. Par chauffage au-dessus de 1000°C toutes ces formes conduisent à la seule forme stable de la galline, la forme β.

La galline β a une structure monoclinique (groupe d'espace $C\,2/m$). Les paramètres de la maille cristalline sont $a = 12,23$ Å; $b = 3,04$ Å; $c = 5,80$ Å; $\beta = 103°,7$ (1).

Nous nous proposons dans cette Note de décrire les expériences qui nous ont permis l'élaboration de monocristaux d'oxyde Ga_2O_3-β ($\theta_F = 1740$°C) de grande pureté et de grandes dimensions (2).

Les cristaux ont été élaborés par la méthode de zone flottante associée à un chauffage par concentration de rayonnement (four à image), qui a fait l'objet d'une Note précédente (3). Le four à image utilisé est de type bi-elliptique; la source lumineuse est constituée par une lampe à arc court dans le xénon d'une puissance de 6,5 kW.

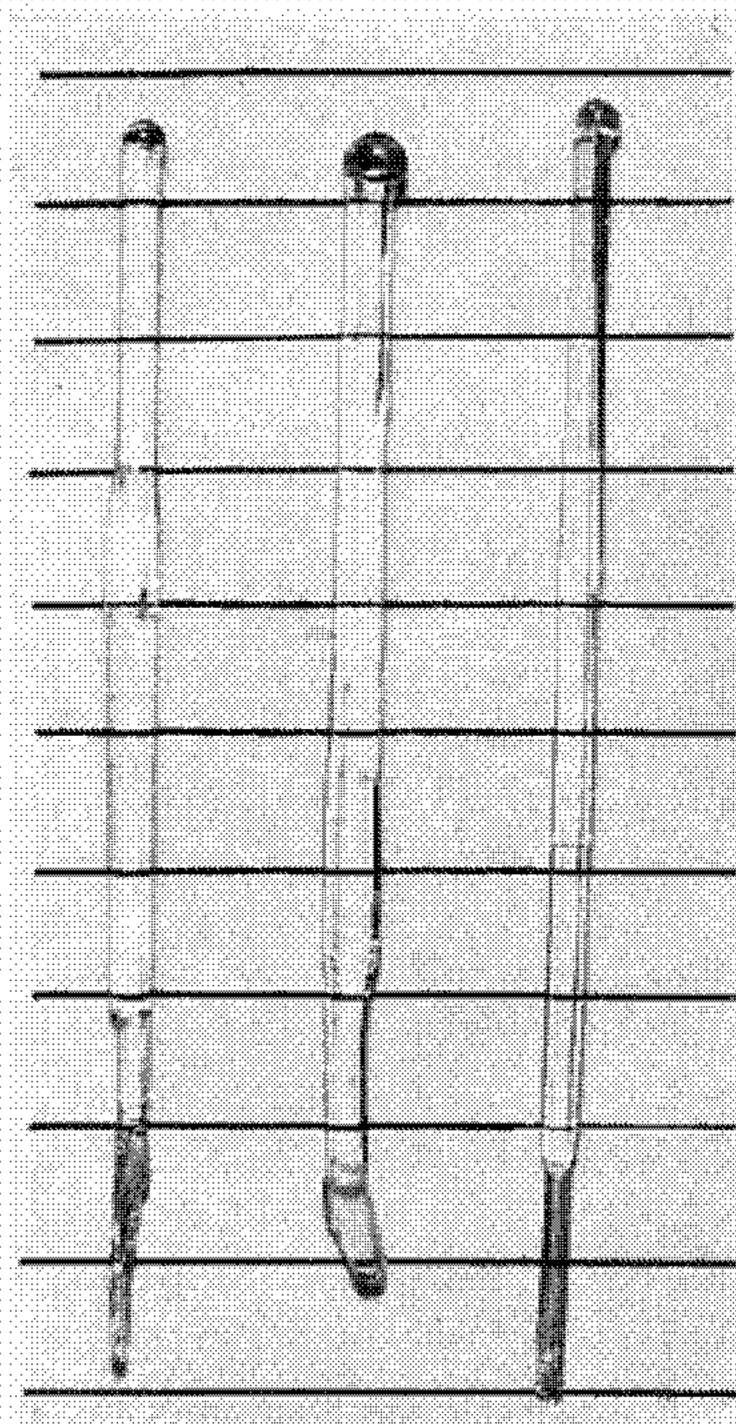
Les expériences ont été effectuées sur des barreaux d'oxyde de gallium préparés par compression d'oxyhydroxyde GaOOH de très grande pureté (99,9999 %), suivie de déshydratation et de frittage à l'air à 1000°C.

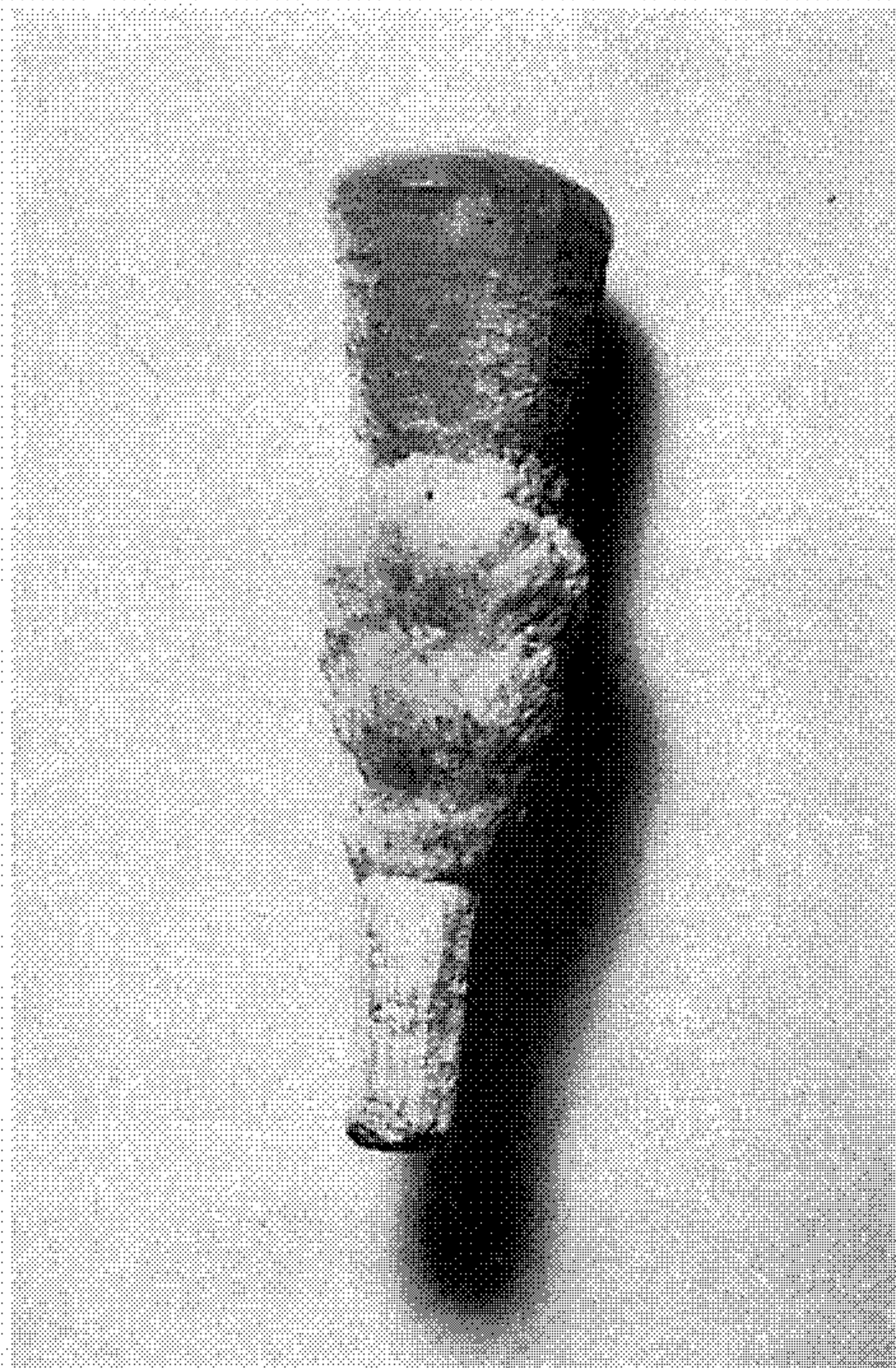
Explication des Planches.

Planche I.

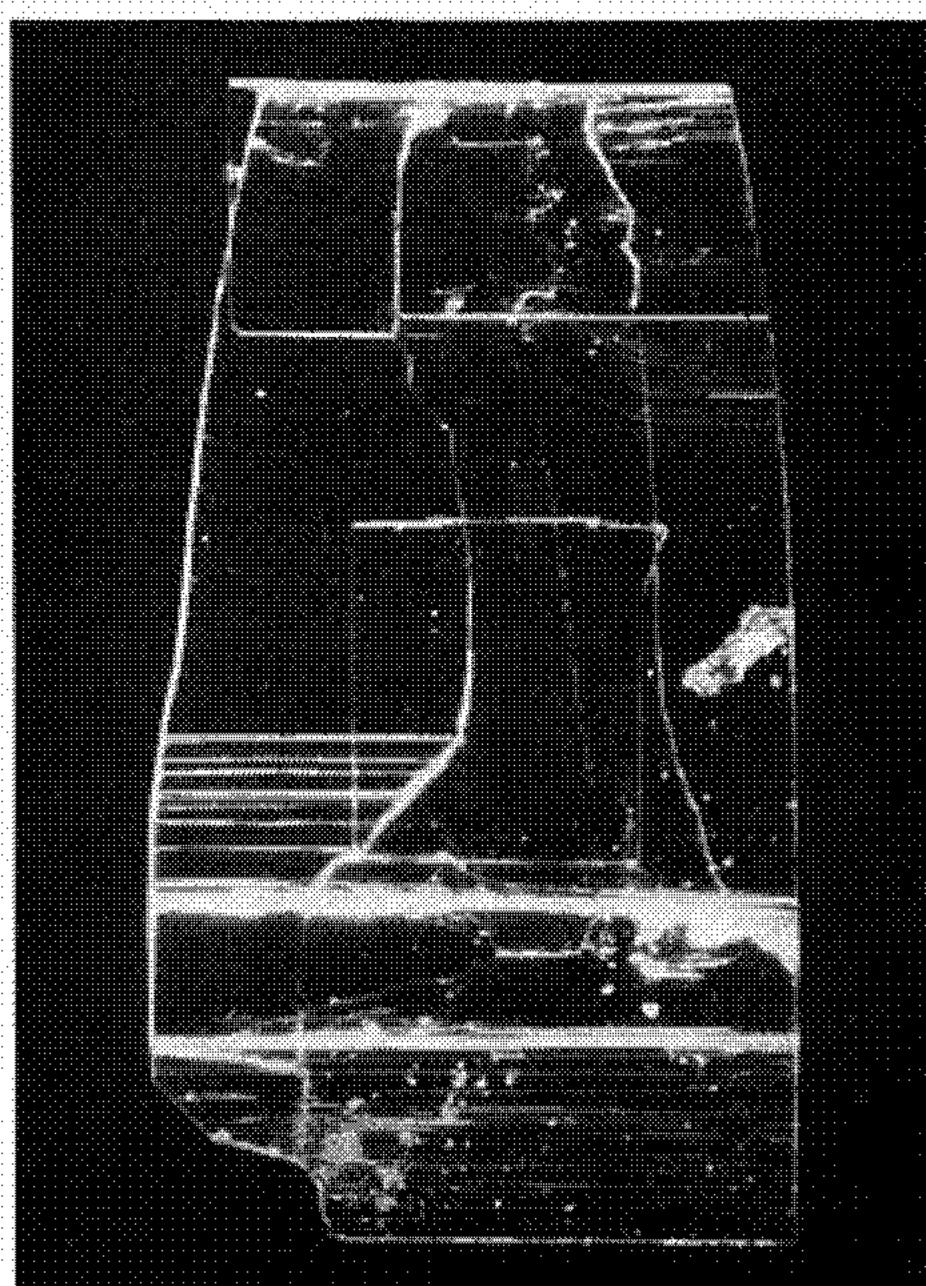
Fig. 1. — Monocristaux de Ga_2O_3-β obtenus par zone flottante (distance entre 2 traits : 1 cm).

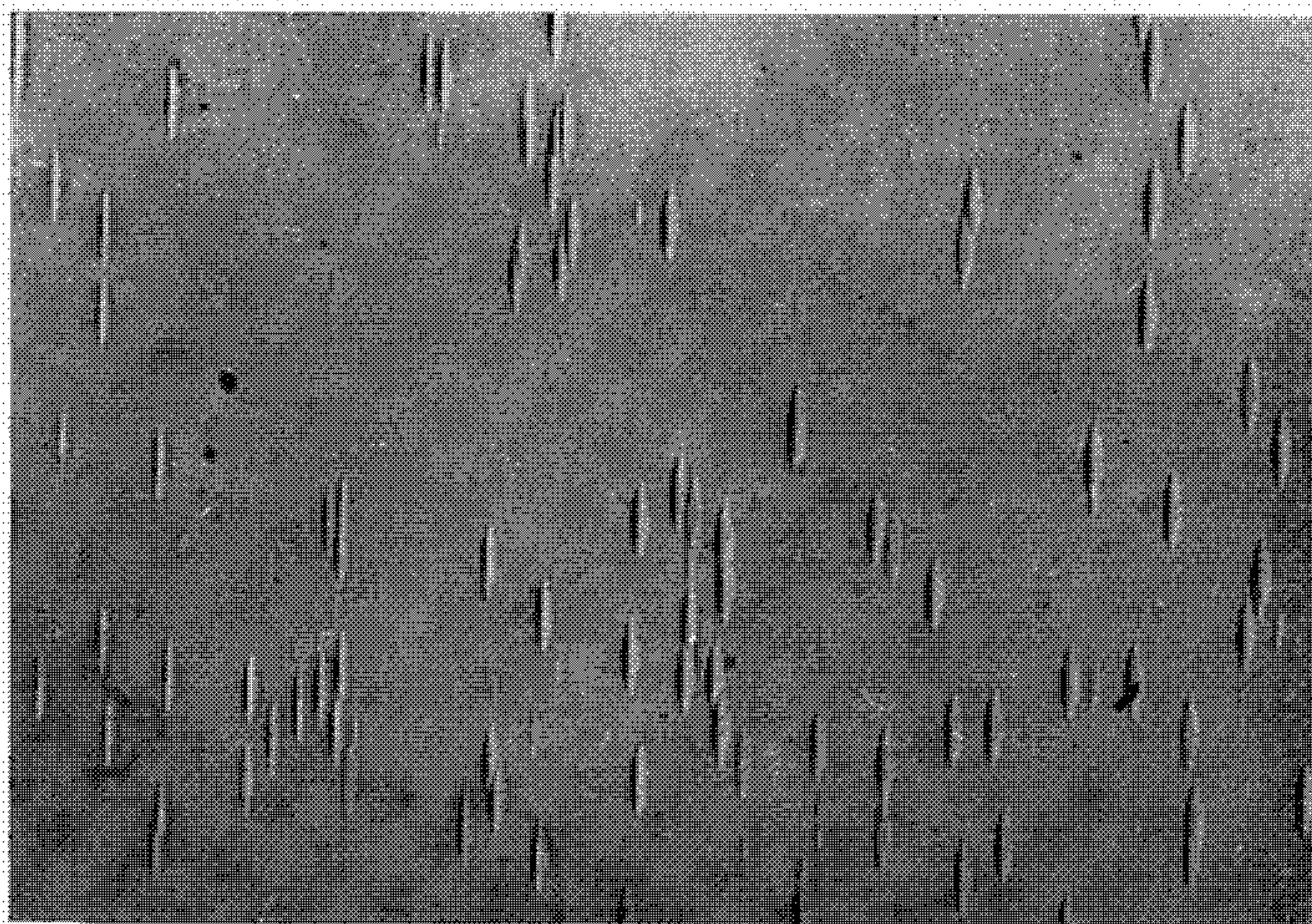
Fig. 2 :
- *a* : Monocristal de galline sur son support polycristallin, élaboré par la méthode de Verneuil (G × 1,5);
- *b* : Monocristal de galline préparé par la méthode des flux (G × 32);
- *c* : Monocristal de galline préparé par dépôt à partir de la phase vapeur (G × 120).


1

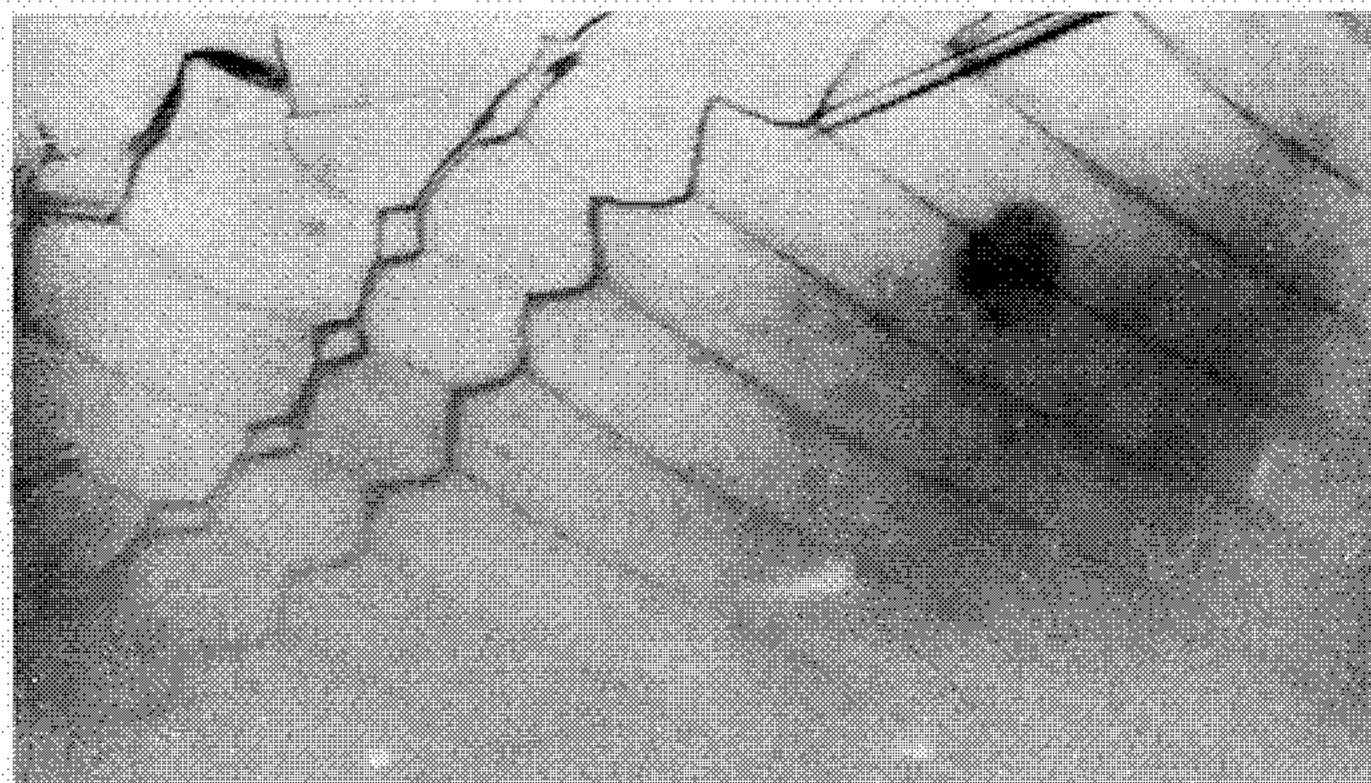

2 *a*


2 *b*


2 *c*



3



4

Planche II.

Fig. 3. — Figures d'attaque chimique sur un monocristal de Ga_2O_3 élaboré par zone flottante (30 mn dans HCl bouillant) (G × 240).

Fig. 4. — Arrangement de dislocations sous forme de sous-joint dans un monocristal de Ga_2O_3 (G × 37 000).

La croissance, amorcée sur germe monocristallin, est effectuée à une vitesse de 20 mm.h^{-1}. Les monocristaux obtenus ont une longueur de 70 à 80 mm et 4 à 5 mm de diamètre (*fig.* 1). Les cristaux clivent facilement suivant les deux familles de plans (100) et (001), les clivages suivant les plans (100) étant les plus faciles.

Des mesures de microdureté effectuées sur ces deux familles de plans ont donné les résultats suivants :

$$\text{plan (100)} = 650\ \text{kg.mm}^{-2} \pm 25\ \text{kg.mm}^{-2},$$
$$\text{plan (001)} = 860\ \text{kg.mm}^{-2} \pm 25\ \text{kg.mm}^{-2}.$$

Des mesures de désorientation réticulaire effectuées par la méthode de focalisation à grande distance (Guinier-Tennevin) indiquent pour ces cristaux une désorientation de 6′.

Afin de comparer la perfection cristallographique accessible par la méthode de zone flottante à celle de cristaux élaborés par d'autres méthodes de cristallogenèse, nous avons également préparé des monocristaux de Ga_2O_3-β par les trois méthodes suivantes : méthode des flux [4], méthode de Verneuil, dépôt à partir de la phase vapeur (*fig.* 2 *a*, 2 *b* et 2 *c*).

Des figures d'attaque chimique ont été observées sur les plans (100) de ces cristaux après chauffage de 30 mn dans l'acide chlorhydrique bouillant (*fig.* 3).

Les densités de dislocations ainsi mises en évidence sont indiquées dans le tableau suivant :

Méthode.	Nombre de dislocations.cm^{-2} plan (100).
Verneuil	7.10^5
Zone flottante	6.10^4
Flux	6.10^4
Dépôt à partir de la phase vapeur	8.10^2

On constate que les plus faibles densités de dislocations sont obtenues par la méthode de dépôt à partir de la phase vapeur. Nous noterons que nos expériences de cristallogenèse par la méthode des flux et de dépôt n'étaient que de simples expériences de contrôle et que les densités de dislo-

cations indiquées sont probablement très supérieures à celles réalisables dans les conditions optimales.

Les cristaux de galline β clivant très facilement, il a été possible de les amincir suffisamment pour pouvoir observer, par microscopie électronique, des défauts réticulaires de la structure (*fig.* 4). Leur étude est actuellement en cours au Laboratoire.

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) S. Geller, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 3.
(2) M. Saurat et A. Revcolevschi, Société des Hautes températures, séance du 2 juin 1970.
(3) A. Revcolevschi et R. Collongues, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1767.
(4) G. Katz et R. Roy, *J. Amer. Cer. Soc.*, 49, n° 3, 1966, p. 168.

(*Laboratoire de Chimie appliquée de l'État solide, Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système galline-oxyde de plomb.*

Note (*) de M. **Jean Claude Gilles**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le système galline-oxyde de plomb on rencontre trois composés $Pb_2Ga_2O_5$ cubique, $PbGa_2O_4$ orthorhombique et $PbGa_{12}O_{19}$ hexagonal. Les conditions de formation et les domaines de stabilité sont précisés. Une phase vitreuse est mise en évidence à haute température.

Nous nous proposons dans cette Note de décrire les phases formées par la galline Ga_2O_3 avec l'oxyde de plomb PbO.

Trois composés et une phase vitreuse apparaissent dans le système Ga_2O_3-PbO.

1° Le gallate le plus riche en oxyde de plomb a pour formule $Pb_2Ga_2O_5$. Nous le préparons par réaction à l'état solide entre la galline Ga_2O_3-β et l'oxyde jaune PbO en proportions convenables. La réaction débute dès 600°C et est complète après quelques heures de chauffage à 800°C.

Le composé $Pb_2Ga_2O_5$ est un composé nouveau. Nous avons pu interpréter toutes les interférences du diagramme de Debye-Scherrer en admettant l'existence d'une maille cubique simple de paramètre $a = 13{,}46$ Å. Le gallate est donc tout à fait semblable au composé $Pb_2Al_2O_5$ [(1), (2)] dont le paramètre est $a = 13{,}24$ Å.

2° Le gallate $PbGa_2O_4$ est également préparé à l'état solide. Mais la réaction n'a lieu qu'à 800°C. Le composé est connu depuis les travaux de Glasser et coll. (3) qui lui ont attribué une structure hexagonale de type tridymite β avec les paramètres :

$$a_H = 5{,}35 \text{ Å}, \qquad c_H = 8{,}51 \text{ Å}.$$

Cependant nous n'avons pu interpréter le diagramme de poudre de $PbGa_2O_4$ à l'aide de cette maille. Ce diagramme ne peut être interprété que si l'on admet une déformation orthorhombique de la structure de la tridymite β; les paramètres de la maille orthorhombique simple sont :

$$a_0 = 9{,}415 \text{ Å}, \qquad b_0 = 5{,}216 \text{ Å}, \qquad c_0 = 8{,}585 \text{ Å}$$

$$\left(a_H \neq \frac{a_0\sqrt{3}}{3} \neq b_0 \,;\; c_H \neq c_0\right).$$

Dans ces conditions, le composé $PbGa_2O_4$ présente, lui aussi, de grandes analogies avec l'aluminate $PbAl_2O_4$ déjà décrit (2) comme ortho-

rhombique mais de réseau C, avec les paramètres :

$$a = 9{,}23\ \text{Å}, \qquad b = 5{,}08\ \text{Å}, \qquad c = 8{,}45\ \text{Å}.$$

Il faut noter que seules les trois interférences (103), (030) et (032), de faible intensité, interdisent d'attribuer un réseau C au gallate $PbGa_2O_4$ (*figure*).

Si l'on considère que la tridymite β appartient au groupe $P\,6_3\,2\,2$ et l'aluminate de plomb au groupe $C\,2\,2\,2_1$, il apparaît probable que le gallate appartient au groupe d'espace $P\,2\,2\,2_1$.

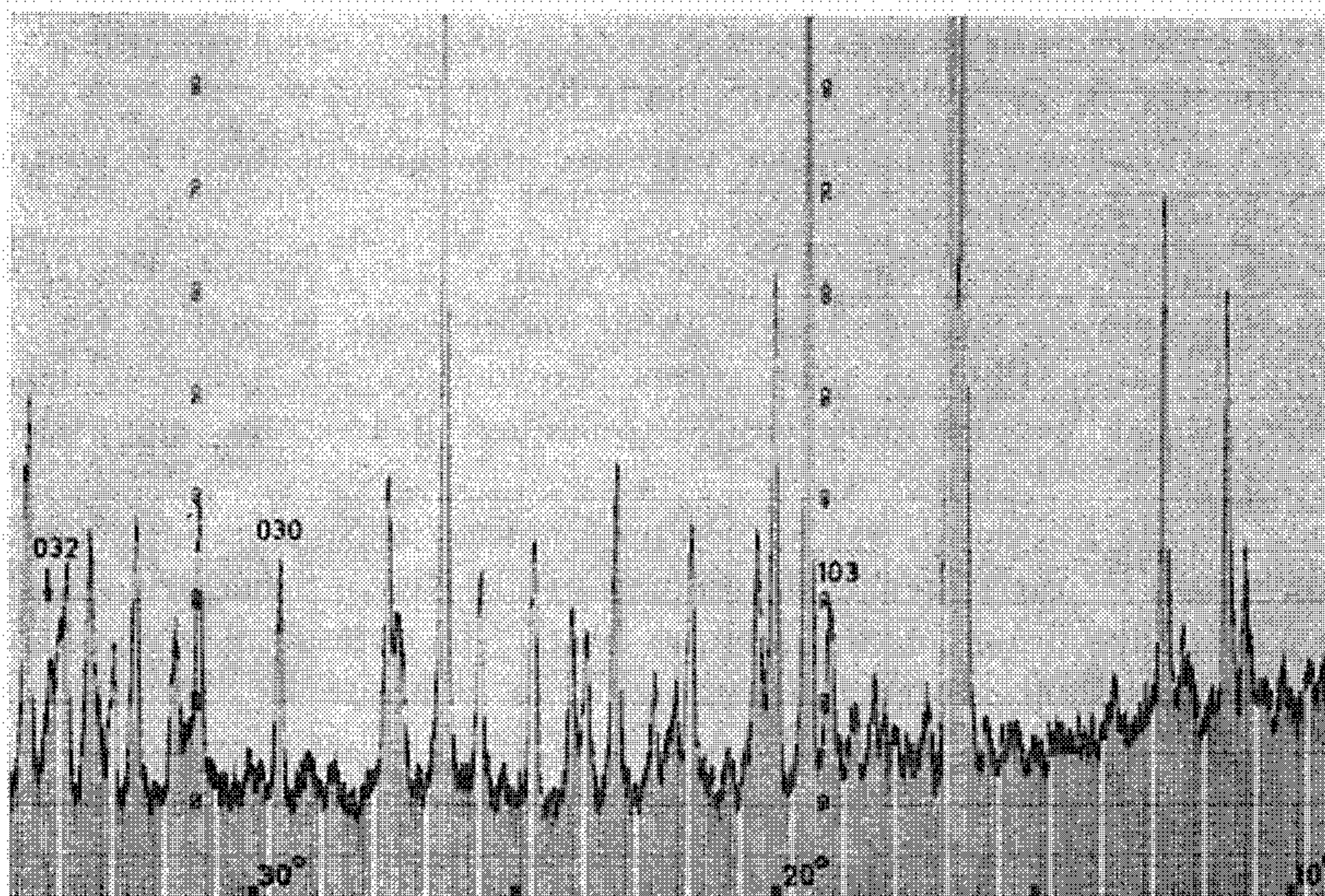


Diagramme de Debye-Scherrer du gallate $PbGa_2O_4$
(rayonnement monochromatique λK_α Co).

3° Le gallate le plus riche en galline est le composé $PbGa_{12}O_{19}$ obtenu sous forme monocristalline (¹) à partir d'un bain fondu Ga_2O_3-PbO. Nous n'avons pu l'obtenir par réaction à l'état solide à partir des deux oxydes; par contre, il s'en forme lors du chauffage prolongé de composés plus riches en plomb du fait de la sublimation de PbO.

4° Les composés $Pb_2Ga_2O_5$ et $PbGa_2O_4$ fondent à 900°C en donnant une phase vitreuse de composition mal définie. Cette fusion s'accompagne d'une élimination plus ou moins importante d'oxyde PbO, ce qui entraîne la formation d'oxyde $PbGa_{12}O_{19}$ et même de galline.

Le diagramme de rayons X de la phase vitreuse ne présente aucune interférence mais un halo dont le maximum d'intensité correspond à une distance de 3,10 Å.

L'étude des propriétés de cette phase vitreuse est en cours.

(*) Séance du 15 juin 1970.

([1]) K. Torkar, H. Krischner et H. Moser, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 43, n°4, 1966, p. 259-263.

([2]) A. Harari et J. Théry, *Comptes rendus*, 264, 1967, p. 84-86.

([3]) F. P. Glasser et L. S. Dent Glasser, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46, 1963, p. 377.

([4]) A. B. Chase et G. M. Wolten, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 1965, p. 276.

(Laboratoire de Chimie appliquée
de l'État solide,
Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'arséniate de chrome* $CrAsO_4$: *Préparation et étude de deux hydrates et du composé anhydre.* Note (*) de M. **Michel Ronis**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation par voie hydrothermale de deux nouveaux arséniates :
a. $CrAsO_4.2\,H_2O$, orthorhombique ($a = 10{,}20_7$, $b = 9{,}93_4$, $c = 8{,}88_4$ Å, groupe spatial probable P*cab*), isotype de la scorodite $FeAsO_4.2\,H_2O$;
b. $CrAsO_4.\sim 0{,}8\,H_2O$.
La thermolyse en courant d'air sec de ces deux composés conduit à $CrAsO_4$, puis Cr_2O_3. $CrAsO_4$ est isotype de $CrPO_4$-α, orthorhombique : la maille est centrée, ses paramètres sont : $a = 10{,}57_7$, $b = 13{,}32_4$, $c = 6{,}48_4$ Å.

Le diagramme du système Cr_2O_3-As_2O_5-H_2O à 60 C (1) présente d'étroites analogies avec ceux des systèmes M_2O_3-As_2O_5-H_2O (ou M = Al, Fe, Ga) à la même température [(2), (3), (4)]. Cependant, alors que les arséniates orthorhombiques $MAsO_4.2H_2O$ occupent dans ces derniers de larges domaines de précipitation, il n'apparaît dans le premier aucun composé cristallisé de formule $CrAsO_4.nH_2O$: dans la région des solutions de faibles concentrations en anhydride arsénique, où l'on pouvait s'attendre à trouver de tels composés, on observe seulement la présence de précipités amorphes aux rayons X.

Nous avons cherché à préparer des hydrates de $CrAsO_4$ cristallisés en opérant à des températures plus élevées, par synthèse hydrothermale. Divers essais ont montré qu'il est en fait nécessaire d'opérer au-dessus de 260 C. Ainsi avons-nous obtenu deux composés nouveaux, $CrAsO_4.2H_2O$ et $CrAsO_4.\sim 0{,}8\,H_2O$. Voici les modes opératoires que nous avons retenus.

A 10 g d'arséniate $Cr(H_2AsO_4)_3.5\,H_2O$ (1) on ajoute 20 g. d'une solution 4 M de H_3AsO_4 et porte le mélange à 270 C en tube de « pyrex » scellé ou en autoclave : on obtient, en 1 h environ, une solution qui laisse précipiter, après 6 à 10 h, des cristaux verts auxquels l'analyse chimique assigne la composition $CrAsO_4.2\,H_2O$. Ce composé, métastable dans les conditions de l'expérience, se transforme lentement en un nouvel arséniate, gris vert, de composition $CrAsO_4.\sim 0{,}8\,H_2O$. La transformation est totale après 30 jours.

L'étude du diagramme X de poudre montre que $CrAsO_4.2H_2O$ est isotype des arséniates et phosphates orthorhombiques à structure « scorodite » (5) M (As ou P) $O_4.2\,H_2O$ (où M = Al, Fe, Ga ou In). Les paramètres de la maille sont :

$$a = 10{,}207, \quad b = 9{,}934, \quad c = 8{,}884\ \text{Å} \quad (\text{précision} \pm 0{,}005\ \text{Å}).$$

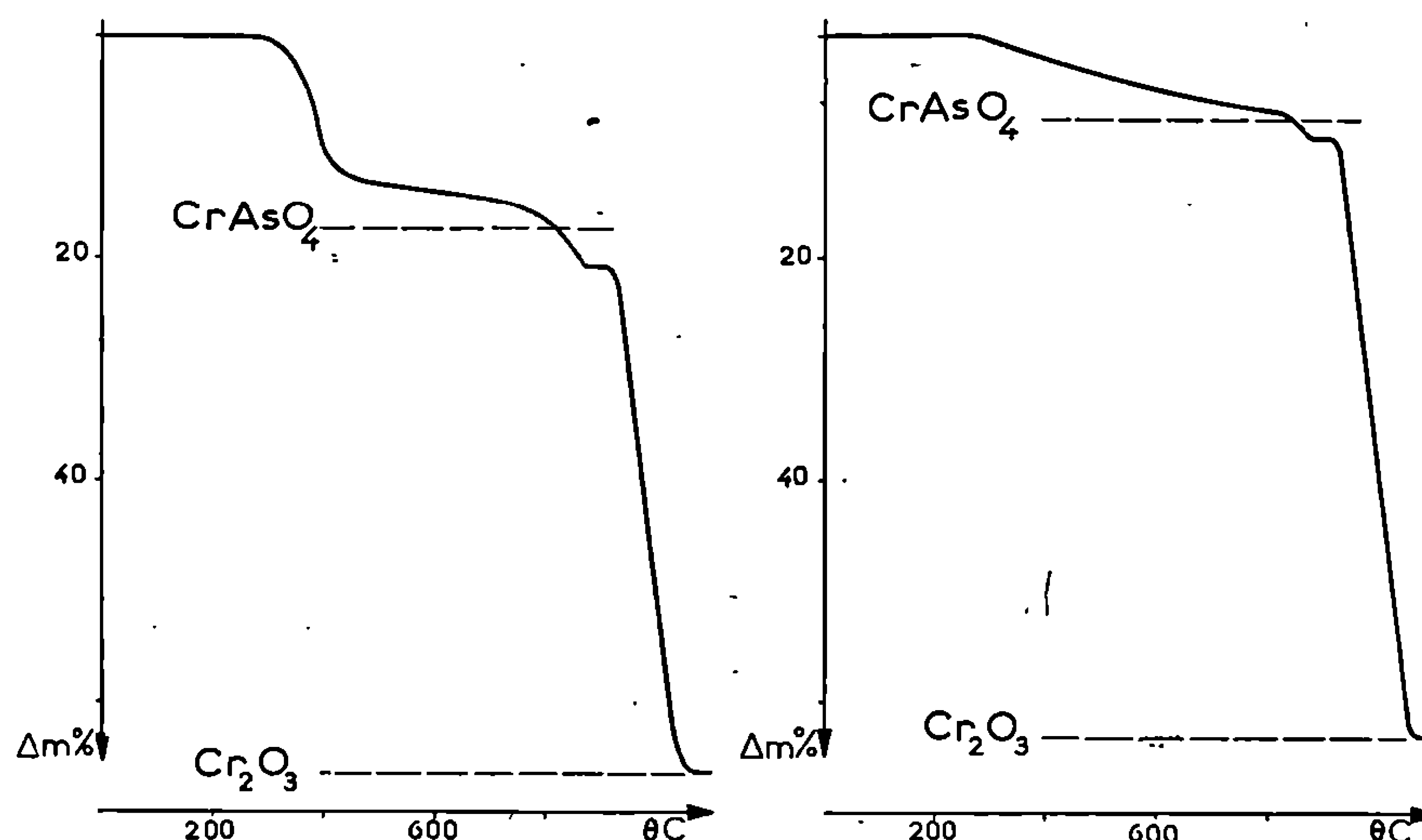
La masse volumique mesurée par la méthode pyenométrique, est de $3{,}3_0\ g/cm^3$; calculée en admettant la présence de huit groupements par maille, elle est de $3{,}3_5\ g/cm^3$. Les extinctions relevées ($0kl$: l impair, $h0l$: h impair, $hk0$: k impair) indiquent que le groupe spatial est, comme pour les composés isotypes, P*cab* (D_{2h}^{15}).

Nous avons étudié l'évolution thermique des deux arséniates



$CrAsO_4.2H_2O$ et $CrAsO_4.\sim 0{,}8\,H_2O$

par analyse thermogravimétrique (chauffe en courant d'air sec, à la vitesse de 300 C/h, d'échantillons de 200 mg, disposés en couche de 1 mm d'épaisseur). Les résultats (*voir* figure), complétés par l'observation microscopique, les analyses chimiques et radiocristallographiques de produits trempés à diverses températures, permettent de formuler les conclusions suivantes :



Courbes d'A. T .G. de $CrAsO_4.2\,H_2O$ et $CrAsO_4.\sim 0{,}8\,H_2O$.

1° $CrAsO_4.2H_2O$: Nous distinguerons trois étapes :

a. La perte de 13,9 % observée entre 300 et 600 C correspond à un départ d'eau. Le produit formé à 600 C, brun foncé, est amorphe aux rayons X.

b. Entre 550 et 880 C, la perte est due au départ du reste de l'eau (2,0 %), et d'une quantité variable mais faible d'anhydride arsénique, vraisemblablement entraîné (de 0,4 à 4,6 % suivant les expériences). A 870-880 C apparaît une phase gris vert, cristallisée : le spectre X permet de l'identifier au composé $CrAsO_4$, préparé par Guérin et Masson [6]. Cependant, la légère perte d'anhydride arsénique qui précède sa formation implique que le rapport molaire R = Cr/As soit supérieur à 1 dans les échantillons que nous avons obtenus (nous avons trouvé, de façon apparemment aléatoire, des valeurs de R comprises entre $1{,}0_1$ et $1{,}0_9$).

c. Au-delà de 920 C, $CrAsO_4$ se décompose pour donner à 1100 C l'oxyde Cr_2O_3.

2° $CrAsO_4.\sim 0{,}8H_2O$ se déshydrate de façon continue entre 280 et 880 C. La presque totalité de l'eau semble pouvoir quitter le réseau sans que la structure ne soit bouleversée : en effet, jusqu'à 820 C les raies de

l'hydrate de départ apparaissent seules sur les spectres X de poudre (certaines subissent de légers déplacements). Elles disparaissent progressivement à partir de 820 C, tandis qu'apparaissent les raies de $CrAsO_4$. La transformation est totale à 880 C.

Comme précédemment, le départ de l'eau provoque un léger entraînement d'anhydride arsénique, s'opposant à l'obtention de préparation d'échantillons de $CrAsO_4$ stœchiométriques.

La comparaison des diagrammes X de poudre montre que $CrAsO_4$ et $CrPO_4$-α (7) sont isotypes. La maille orthorhombique de l'arséniate a pour paramètres :

$$a = 10{,}577, \quad b = 13{,}324, \quad c = 6{,}484 \text{ Å} \quad (\text{précision} \pm 0{,}005 \text{ Å}).$$

L'absence des raies pour lesquelles $h + k + l$ est impair indique une maille centrée. La masse volumique ($5{,}4_5$ g/cm^3 est en accord satisfaisant avec la valeur calculée ($5{,}5_6$ g/cm^3) si l'on admet la présence de 16 groupements $CrAsO_4$ par maille.

Voici les premières distances réticulaires, exprimées en angströms, des trois arséniates décrits ci-dessus :

$CrAsO_4.2H_2O$: 5,553, mF (111); 5,101, ttf (200); 4,964, f (020); 4,464, mF (120); 4,441, m (002); 4,422, F (201); 4,054, m (012); 4,039 ttf (211).

$CrAsO_4. \sim 0{,}8\,H_2O$: 8,61 tF; 6 28, ttF; 5,01, ttf; 4,979, f; 3,983, m; 3,938, m; 3,739, mF; 3,710, tf; 3,625, F; 3,177, m; 3,122, tF; 3,108, mf; 3,095, f; 3,042, F.

$CrAsO_4$: 6,658, f (020); 5,829, f (011); 5,527, ttF (101); 5,290, tF (200); 4,141, f (220); 3,660, m (031); 3,243, f (002); 3,097, mF (301); 3,011, ttf (231).

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) C. Prévost, M. Ronis, F. d'Yvoire et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 568.
(2) R. Martin, J. Masson, C. Duc-Maugé et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 412.
(3) M. Ronis, F. d'Yvoire et H. Guérin, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2144.
(4) M. Ronis, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1113.
(5) W. Kléber et K. L. Weiner, *Neues jb. Mineral Abh.*, 90, 1958, p. 253.
(6) H. Guérin et J. Masson, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 429; *XVIe Congrès international de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957, p. 217.
(7) A. S. T. M., fiche 13-425.

(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles*,
Faculté des Sciences, Bât. 414,
91-*Orsay, Essonne*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur trois nouveaux composés du système* Tl^{I}-O-Bi^{III}. Note (*) de MM. **Mahmoud Bouchama** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action à 480°C de Tl_2CO_3 sur Bi_2O_3 nous a permis de préparer des monocristaux de Tl_3BiO_3, $Tl_4Bi_2O_5$ et $TlBiO_2$. Une étude sur monocristal a permis d'établir que Tl_3BiO_3 cristallise dans le système cubique : $a = 20,95$ Å. $Tl_4Bi_2O_5$ est monoclinique : $a = 14,63$ Å, $b = 22,83$ Å, $c = 14,58$ Å, $\beta = 95°,5$. $TlBiO_2$ est monoclinique : $a = 7,16$ Å, $b = 11,65$ Å, $c = 7,16$ Å, $\beta = 90°$.

Nous avons entrepris l'étude par voie sèche du système thallium (I) bismuth (III) oxygène en portant à 480°C sous atmosphère inerte des mélanges de carbonate de thallium et d'oxyde de bismuth. Nous indiquerons les résultats obtenus pour des rapports Tl/Bi compris entre 3 et 1.

L'analyse chimique des produits obtenus est effectuée par oxydoréduction pour le thallium et par complexométrie pour le bismuth. L'étude radiocristallographique révèle l'existence de trois phases nouvelles correspondant aux rapports Tl/Bi égaux respectivement à 3, 2 et 1. Pour des rapports intermédiaires on obtient le mélange des deux phases adjacentes.

Tl_3BiO_3 se présente sous l'aspect de cristaux noirs. Son spectre Debye-Scherrer est très différent de celui de Tl_4O_3 [(1), (2)].

L'étude sur monocristal montre que la symétrie est cubique, la maille élémentaire a pour paramètre :

$$a = 20,95 \pm 0,01 \text{ Å},$$

la densité mesurée $d = 9,81$ correspond à 64 motifs Tl_3BiO_3 par maille élémentaire ($d_{\text{théorique}} = 9,94$).

L'examen des diagrammes de Buerger montre que les taches de la forme $h\,k\,l$ n'existent que pour $h + k + l = 2n$ et que les taches de la forme $h\,h\,l$ n'existent que pour $2h + l = 4n$, ce qui implique le groupe d'espace $T_d^6(I\bar{4}3d)$. Le spectre de poudre de Tl_3BiO_3 a été indexé (tableau).

$Tl_4Bi_2O_5$ se présente sous l'aspect de cristaux rouges. L'étude sur monocristal montre que la symétrie est monoclinique (pseudo-quadratique). Les paramètres sont :

$$a = 14,63 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$b = 22,83 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$c = 14,58 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$\beta = 95°5 \pm 0,2.$$

La densité mesurée est $d = 9,51$. La densité qui correspondrait à 22 motifs $Tl_4Bi_2O_5$ par maille élémentaire est $d = 9,80$.

Les conditions d'existence :

— les taches $h\,0\,l$ n'existent que pour $l = 2n$;

— les taches $0\,k\,0$ n'existent que pour $k = 2n$;

— impliquent le groupe d'espace $C_{2h}^5(P\,2_1/c)$.

TABLEAU.

Tl_3BiO_3.

h k l.	d_{calc} (Å).	d_{mes} (Å).	I.	*h k l.*	d_{calc} (Å).	d_{mes} (Å).	I.
4 4 4....	3,02	3,01	F	13 3 2...	1,553	–	–
3 3 6....	2,85	2,83	tf	8 8 8...	1,512	1,511	m
6 2 4....	2,79	–	–	12 7 1...	1,503	1,499	f
8 0 0....	2,61	2,61	mF	11 9 0...	1,474	1,476	tf
6 5 3....	2,50	2,50	tf	14 4 0...	1,438	1,438	tf
8 4 0....	2,34	2,34	tf	13 7 0...	1,418	1,412	tf
8 4 4....	2,13	2,13	tf	15 1 2...	1,381	1,386	f
10 1 1....	2,07	2,06	f	12 10 0...	1,341	1,338	tf
8 6 2....	2,05	–	–	13 9 2...	1,314	1,315	m
9 5 2....	1,997	1,997	tf	16 0 0...	1,310	–	–
10 3 3....	1,928	1,924	tf	11 11 4...	1,304	1,302	tf
8 8 0....	1,851	1,852	F	16 2 0...	1,299	–	–
9 7 2....	1,809	1,811	tf	13 9 5...	1,263	1,263	f
12 0 0....	1,745	1,748	tf	16 4 2...	1,261	–	–
10 7 1....	1,710	1,711	fm	10 14 2...	1,210	1,208	mF
12 3 1....	1,687	1,688	tf	12 12 4...	1,204	–	–
10 8 0....	1,635	1,633	f	17 5 0...	1,182	1,178	mF
11 7 2....	1,587	1,583	TF	16 8 0...	1,171	–	–
12 4 4....	1,578	–	–	17 5 2...	1,174	–	–
10 8 4....	1,561	1,555	tf				

$TlBiO_2$ se présente sous l'aspect de cristaux jaunes très facilement déformables. L'examen des diagrammes de Laüe montre que $TlBiO_2$ cristallise dans le système monoclinique (la symétrie est pseudo-quadratique). Les paramètres sont :

$$a = 7,16 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$b = 11,65 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$c = 7,16 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$\beta = 90^o0 \pm 0,2.$$

La densité mesurée $d = 9,38$ correspond à 8 motifs $TlBiO_2$ par maille élémentaire ($d_{\text{théorique}} = 9,90$).

Les conditions d'existence observées sur les diagrammes de Weissenberg et de Buerger correspondent au groupe d'espace C_{2h}^5 (P $2_1/c$).

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) H. SABROWSKY, *Naturwiss.*, 56, 1969, p. 414.

(2) M. TOURNOUX, R. MARCHAND et M. BOUCHAMA, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1201.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude thermochimique du malonate de nickel dihydraté.* Note (*) de MM. **Le Van My**, **Guy Perinet**, **Fernand Boubli** et **Raymond Lafont**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons préparé le malonate de nickel dihydraté par l'action directe de l'acide carboxylique sur l'hydroxyde métallique. Son diagramme X, sa masse volumique et son enthalpie normale de formation ont pu être déterminés. Une étude pyrolytique sous vide et sous argon confirme la production du nickel dans les premiers stades de décomposition, comme dans le cas de l'oxalate.

Ce travail entre dans le cadre d'une étude générale sur la décomposition thermique des α, ω-dicarboxylates de quelques métaux de transition [([1]) à ([4])]. La littérature scientifique ne mentionne que quelques rares travaux, assez récents par ailleurs, sur le malonate de nickel [([5]), ([6])].

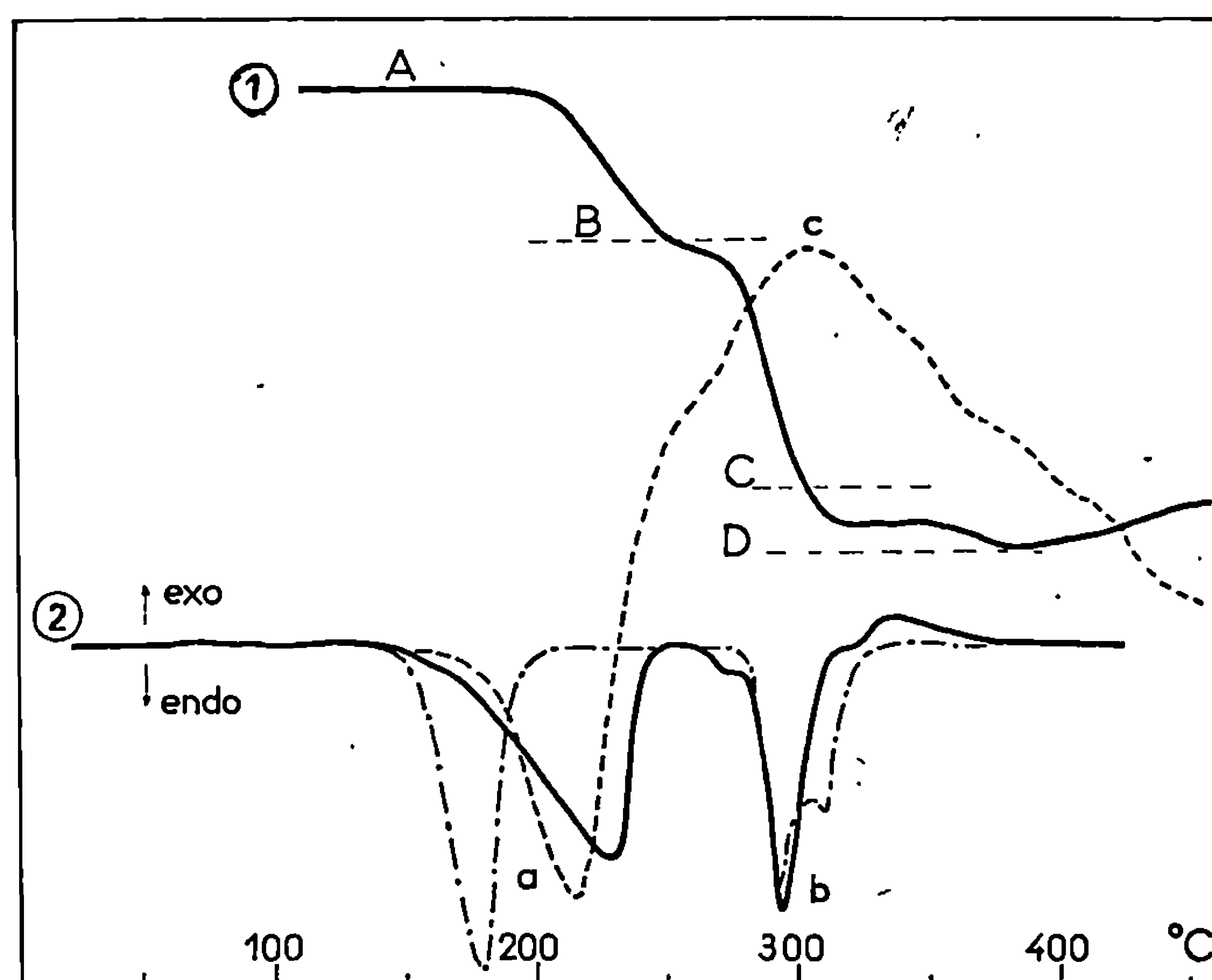
Le sel hydraté peut être préparé par chauffage d'un mélange de carbonate basique de nickel et d'acide malonique, ou d'un mélange de nitrate de nickel et de malonate de sodium ([6]). Nous avons préféré l'obtenir directement par action à 60°C d'une solution aqueuse d'acide malonique sur l'hydroxyde de nickel fraîchement préparé. La solution obtenue, débarrassée de l'excès d'hydroxyde par filtration, laisse déposer au refroidissement une poudre vert pâle, qu'on peut laver à l'eau, à l'alcool, à l'éther ou à l'acétone. Les analyses physicochimiques indiquent qu'il s'agit d'un sel dihydraté. Sa masse volumique mesurée par picnométrie, est de 2,14 ± 0,3 g/cm^3. Son enthalpie normale de formation, mesurée par calorimétrie de dissolution, est de — 212,2 ± 2,3 kcal.mole^{-1}.

Nous reproduisons ci-dessous son diagramme X, obtenu avec un diffractomètre à anode de cobalt (les chiffres entre parenthèses correspondent à l'intensité relative, les distances réticulaires étant données en angströms) : 5,78 (25); 5,42 (90); 5,12 (100); 3,83 (97); 3,68 (13); 3,62 (17); 3,60 (13); 3,34 (25); 3,245 (10); 3,160 (8); 3,110 (18); 3,040 (11); 2,894 (21); 2,570 (8); 2,473 (27); 2,460 (28); 2,378 (11); 2,360 (6); 2,300 (7); 2,280 (24); 2,252 (13); 2,182 (20); 2,157 (7); 2,116 (11).

L'étude pyrolytique a été réalisée à l'aide de la thermogravimétrie, de la microcalorimétrie différentielle et d'une chambre Debye-Scherrer haute température ([7]).

Le sel dihydraté, par chauffage lent (3°C/h) perd simultanément ses deux molécules d'eau à 150°C sous vide, et vers 180-190°C à l'air libre ou en milieu inerte, sous une atmosphère. Dans un chauffage rapide (150°C/h) la déshydratation peut avoir lieu à des températures plus élevées (220-230°C). Le sel déshydraté est amorphe et se réhydrate facilement au contact de la vapeur d'eau saturée. Il se décompose vers 280°C sous vide, et à partir de 300°C en milieu inerte. L'examen de l'échantillon dans la chambre Debye-Scherrer haute température révèle alors la formation, en premier lieu, du

nickel pulvérulent, suivie d'une carburation de ce dernier sous action des produits gazeux de décomposition (en particulier du monoxyde de carbone). Vers 370°C, a lieu la dissociation du carbure de nickel en ses éléments. Ce mécanisme apparent de la pyrolyse du malonate de nickel est



(1) Analyse thermogravimétrique : A, dihydrate; B, anhydre; C, NiO théorique; D, Ni théorique.

(2) Analyse thermique différentielle : *a*, déshydratation; *b*, décomposition; *c*, oxydation. Tracé : trait plein : atmosphère inerte; pointillé : air libre; trait d'axe : sous vide.

donc analogue à celui de l'oxalate de nickel (1); cependant étant donnée la teneur plus faible du monoxyde de carbone engendré, la formation du carbure de nickel n'a pu être décelée dans le second cas.

A l'air libre, la déshydratation est suivie immédiatement de la décomposition du sel en oxyde NiO(vers 200-210°C). Le sel anhydre n'a pu être isolé dans ces conditions.

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) M. Le Van, G. Perinet et P. Bianco, *Bull Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 361.
(2) M. Le Van, G. Perinet et P. Bianco, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1152.
(3) M. Le Van, G. Perinet et R. Lafont, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 474.
(4) M. Le Van, G. Perinet et R. Lafont, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 406.
(5) A. Mc Auley, G. H. Nancollas et K. Torrance, *Inorg. Chem.* (G. B.), 6, 1967, p. 136.
(6) K. A. Jones, R. J. Acheson, B. R. Wheeler et A. K. Galwey, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 1887.
(7) G. Perinet, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 89, 1966, p. 325.

(*Laboratoire de Chimie physique du Centre Universitaire Marseille-Luminy,* 13-*Marseille,* 9e, *Bouches-du-Rhône*
et *Centre de Recherches physiques,* 31, *chemin Joseph-Aiguier,* 13-*Marseille,* 9e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le tétrabromealuminate de nitrosyle* $NOAlBr_4$. *Préparation et caractérisation.* Note (*) de MM. **Bernard Vandorpe**, **Bernard Dubois** et **Michel Drache**, présentée par M. Georges Champetier.

Le tétrabromealuminate de nitrosyle $NOAlBr_4$ a été obtenu pour la première fois semble-t-il. Le spectre de diffusion Raman met en évidence les ions NO^+ et $AlBr_4^-$, ce qui est confirmé par voie chimique. Le tétrabromealuminate a un spectre X caractéristique. L'action des bromures alcalins conduit aux bromealuminates $MAlBr_4$ (M = Na et K).

Ce travail s'insère dans le cadre d'une étude des tétrahalogène-aluminates de formule $MAlX_4$ et conserne les dérivés bromés (X = Br). Si des études de diagramme de phases $AlBr_3$-MBr montrent l'existence de composés de formule $MAlBr_4$ (M = Na et K), nous ne relevons aucune donnée à propos du sel de nitrosyle correspondant : $NOAlBr_4$. Nous avons donc, dans un premier temps, essayé de mettre au point une synthèse de ce composé.

$NOAlBr_4$ est préparé par action directe des bromures NOBr et $AlBr_3$ en présence d'un excès de bromure de nitrosyle qui joue ainsi le rôle de solvant. On ajoute progressivement le bromure de nitrosyle au bromure d'aluminium, l'ensemble étant maintenu à — 25°C et soumis à une agitation. $AlBr_3$ se dissout progressivement et l'on obtient finalement une solution fortement colorée. Après un temps de contact de plusieurs heures, on élimine l'excès de NOBr à température ambiante par entraînement sous courant d'azote sec. On obtient un résidu, poudreux, légèrement

Tableau I.

Résultats ramenés à 2.10⁻³ moles.

Prise d'essai (mg).	$N \times 10^{-3}$.	$Al \times 10^{-3}$.	$Br \times 10^{-3}$.	Bilan pondéral (mg).
754......	1,98	2,03	7,93	748,5
754......	1,97	1,98	8,00	752,0
754......	1,98	2,02	8,09	760,7

coloré en rouge, dont l'analyse donne entre les éléments les rapports Br/Al/N très voisins de 4/1/1 (tableau I) correspondant à la formation de $NOAlBr_4$. Le bilan pondéral est exact à moins de 1 %. La réaction peut s'écrire :



(I) $$NOBr + AlBr_3 \rightarrow NOAlBr_4.$$

La réaction conduit à un produit pur, aux erreurs d'analyse près. Nous avons cherché, dans un deuxième temps, à caractériser ce composé, que

nous appelons bromealuminate de nytrosyle. Celui-ci est très hygroscopique. Son point de fusion a été trouvé égal à 90,5 ± 0,5°C. On observe, après plusieurs cycles fusion-solidification, une légère dégradation du produit qui fait varier le point de fusion de plusieurs degrés.

TABLEAU II.

$NOAlBr_4$.		$NaAlBr_4$.		$KAlBr_4$	
d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$	*d* (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
6,19	15	5,21	15	5,45	20
5,64	15	5,07	20	4,19	15
5,50	30	3,68	20	3,65	15
4,47	15	3,46	20	3,53	15
3,85	15	3,31	25	3,38	15
3,71	35	3,26	100	3,30	25
3,36	15	3,21	50	3,19	15
3,29	30	3,14	60	3,12	100
3,21	70	2,98	40	3,08	20
3,14	100	2,69	25	2,97	15
3,08	80	2,61	25	2,92	15
3,00	40	2,45	30	2,86	30
2,91	35	2,40	15	2,81	35
2,84	35	2,33	25	2,79	35
2,75	15	2,09	25	2,71	15
2,73	25	2,03	15	2,39	15
2,61	15	1,90	45	2,38	15
2,00	20	1,88	15	1,88	25
1,96	15	1,83	25	1,87	15
1,95	15	1,80	25	1,78	15
1,86	20	1,78	35	1,70	15
1,85	35	1,75	20		
1,76	15	1,70	20		
1,75	20	1,66	25		
1,70	20	1,60	20		
1,57	25	1,45	20		

En régime dynamique de chauffe de 150°/h, le thermogramme du produit présente vers 120°C une perte de masse s'effectuant en deux étapes successives dont les rapports massiques sont variables suivant les essais, la première perte étant dans tous les cas plus importante. A 1000°C, un résidu cristallisé, non encore identifié, dont la masse correspond, quels que soient les essais, à 7-8 % de la masse initiale.

L'étude du diffractogramme X du bromealuminate de nitrosyle a été réalisée sur la poudre introduite en boîte sèche dans des capillaires de

Lindeman. Les clichés, nets et exempts de fluorescence, ont été dépouillés au moyen d'un microdensitomètre. Les résultats (d et $I/I_0 > 10$ %) sont reportés dans le tableau II.

L'enregistrement du spectrogramme Raman a été réalisé sur un spectromètre utilisant une source laser à hélium-néon ($\lambda = 6\,328$ Å) à partir d'un échantillon solide. Les fréquences d'absorption observées sont les suivantes : 113-124, 211, 348-440 et 2145 cm^{-1}. La dernière valeur correspond à la vibration ν_{NO^+} que nous retrouvons par spectroscopie infrarouge (spectre de 4 000 à 600 cm^{-1}). Le spectre ressemble à celui de $NOAlCl_4$ [(1), (2)]. On observe principalement un glissement des fréquences de l'ordre de 100 cm^{-1} par rapport aux valeurs de (2). La similitude des spectres permet de penser que $AlBr_4^-$ et $AlCl_4^-$ possèdent le même type de structure. Les tétraèdres $AlCl_4^-$ et $AlBr_4^-$ apparaissent comme légèrement déformés sous l'influence du cation NO^+ ($T_d \rightarrow C_{3v}$).

L'action des bromures alcalins MBr sur $NOAlBr_4$ devait, à notre avis, confirmer par voie chimique les résultats de l'étude spectroscopique. En particulier elle devait mettre en évidence la réactivité de l'ion NO^+ et conduire par la substitution de NO^+ par M^+ aux tétrabromealuminates alcalins.

La réaction testée pour M = Na et K est suivie par analyse thermogravimétrique (programme de chauffe de 150°/h). Dans les deux cas, elle débute entre 60 et 75°C et se termine vers 200°C. La perte pondérale est de 110 mg/millimole environ et correspond au départ d'un NOBr par $NOAlBr_4$ initial. NOBr a été caractérisé par spectrométrie infrarouge. Le résidu cristallisé, présente un diffractogramme X original, dans lequel on ne retrouve ni les raies de $NOAlBr_4$ ou MBr, ni celles de $AlBr_3$. L'analyse montre qu'il ne contient plus d'azote. Les rapports M/Al/Br voisins de 1/1/4 correspondent à la formation de $MAlBr_4$. La réaction s'écrit :



(II) $$NOAlBr_4 + MBr \rightarrow NOBr + MAlBr_4$$

Afin de confirmer ces résultats, nous avons préparé les bromealuminates par fusion directe du mélange des bromures. Cette synthèse est rendue possible en ce qui concerne les sels de Na et K par la très faible solubilité du bromure MBr dans $MAlBr_4$ fondu [(3), (4)]. La comparaison des clichés de diffraction X et le comportement thermique des produits obtenus par chacune de ces deux méthodes indiquent qu'il s'agit du même composé. Le schéma (II) est bien vérifié.

Nous donnons, pour la première fois semble-t-il, les clichés de diffraction X des tétrabromealuminates de Na et K (d et $I/I_0 > 10$ %, tableau II).

En conclusion nous pouvons dire que le bromealuminate de nitrosyle $NOAlBr_4$ a été obtenu pour la première fois à notre connaissance. Il est caractérisé par son diffractogramme X et son spectre de diffusion Raman

qui met en évidence NO^+ et $AlBr_4^-$. Le tétraèdre $AlBr_4^-$ semble légèrement déformé. L'action des bromures permet de synthétiser par une voie originale les bromealuminates correspondants $MAlBr_4$.

(*) Séance du 22 juin 1970.

(1) H. Houtgraaf, *Thèse*, Amsterdam, 1954.
(2) P. Barbier, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1970.
(3) J. Kendall, E. D. Crittenden et H. K. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 963.
(4) von C. T. H. M. Cronenberg et J. W. Van Spronsen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 354, nos 1-2, 1967, p. 103-110.

(*Faculté des Sciences de Lille,*
Laboratoire Chimie minérale I-C. 8,
B. P. no 36,
59-*Lille-Gare, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques aryl-*1 *diphényl-*2.5 *triazoles-*1.3.4. Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

Nouvelle méthode de préparation des diphényl-2.5 triazoles-1.3.4 substitués-1 à partir du diphényl-2.5 oxy-1 diazole-3.4. L'effet spectral des ortho substitutions sur le phényl-1 est bathochrome contrairement à l'effet fortement hypso- et hypo-chrome des mêmes substitutions sur les phényle-2 et —5.

Au cours de recherches chimiques et physiques systématiques sur les dérivés du triazole-1.3.4 ([1]) j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des composés triazoliques du type (I) :

(I) 

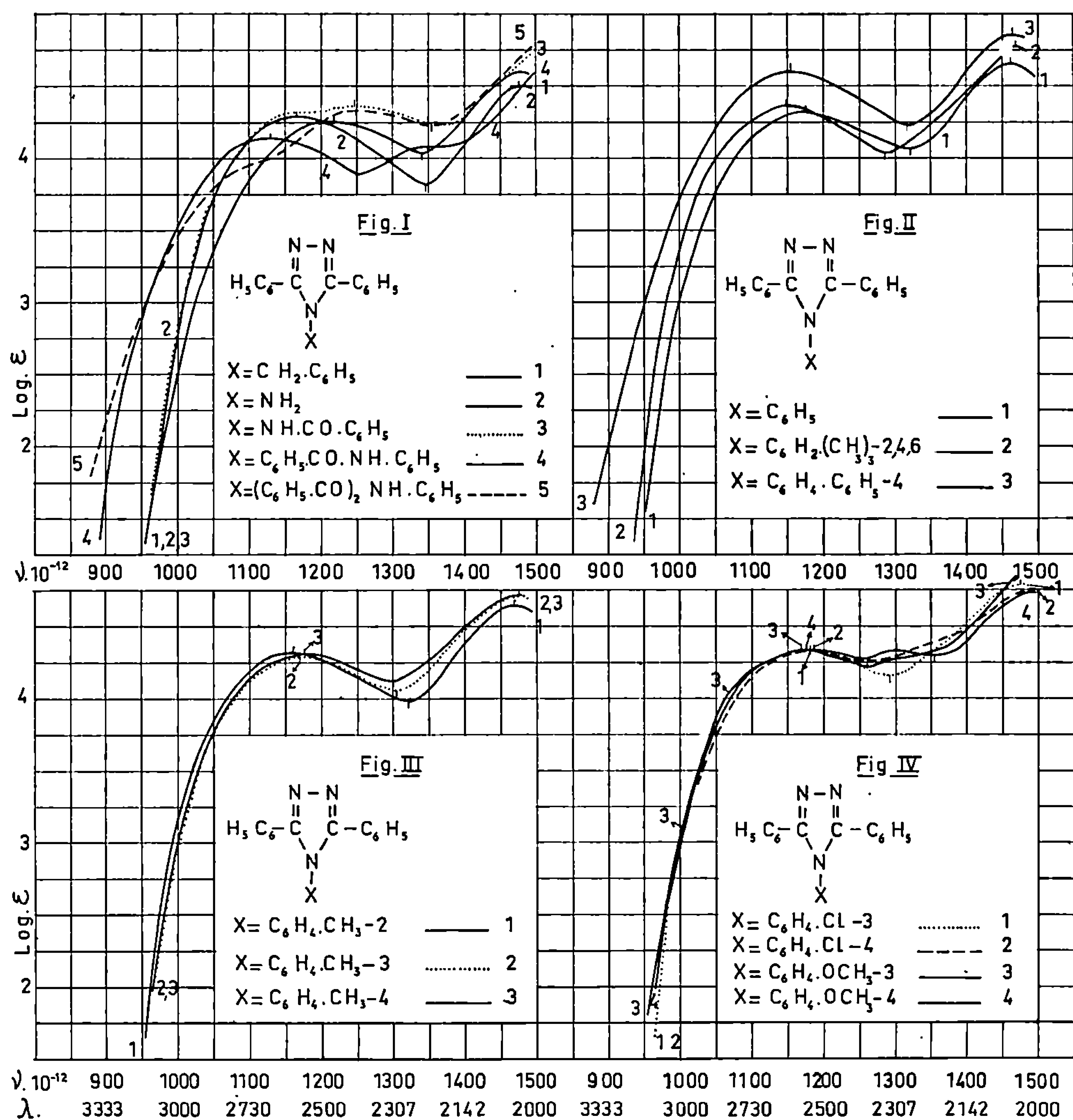
(ou R, R', X = H, alkyle, aryle, OH, NH_2, SH et les dérivés de ces auxochromes).

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption ([2]) des *diphényl-*2.5 *triazoles-*1.3.4 *substituées en* 1 : *amino-*1-(264°) ([[3], [4]]), *benzamino-*1-(240°), *benzyl-*1-(213°), *phényl-*1-(294°), (*méthyl-2-phényl*)-1-(184°), (*méthyl-*3 *phényl*)-1-(257°), (*méthyl-*4 *phényl*)-1-(298°), *triméthyl* -2.4.6 *phényl*)-1- [204° ; feuillets sublimables e + ep)], (*chloro-*3 *phényl*)-1-(258°), (*chloro-*4 *phényl*)-1-(260°), (*méthoxy-*3 *phényl*)-1-(263°), (*méthoxy-*4 *phényl*)-1-(252°), (*phényl-*4 *phényl*)-1-*diphényl-*2.5 *triazole-*1.3.4 (252°) ainsi que l'absorption de la *benzanilide* et de la *dibenzanilide*.

Ces dérivés triazoliques, excepté le benzamino-1, ont été préparés par chauffage à l'ébullition des bases azotées en excès avec le diphényl-2.5 oxy-1 diazole-3.4 jusqu'à la disparition de celui-ci et la cessation de distillation d'eau (Rdt > 90 %). Le diphényl-2.5 oxy-1 diazole-3.4 ainsi que les autres diaryl-2.5 oxy-1 diazoles-3.4 utilisés dans ces recherches ont été synthétisés, entre autres, en traitant les α, β-diaroylhydrazines correspondantes avec un grand excès de Cl_2SO à l'ébullition (Rdt quantitatif). Il est à noter que, dans les conditions utilisées, la présence des substituants (alkyle, halogène, méthoxy, etc.) en ortho sur l'aniline ralentit fortement sa réaction avec le diphényl-2.5 oxy-1 diazole-3.4 et, dans certains cas (dichloro-2.6-, trichloro-2.4.6-, phényl-2-, diméthyl-2.6- aniline, etc.), l'inhibe presque complètement. *Grosso modo*, le comportement envers les bases azotés des diaryl-2.5 oxy-1 diazoles-3.4 est, dans une certaine mesure,

analogue à celui de l'anhydride phtalique [5] et des anhydrides apparentés [anhydro-*o*-acylaminobenzoïque [6], etc.].

J'ai, également, préparé, avec des rendements excellents, les diphényl-2.5 triazole-1.3.4 substitués-1 à partir du diphényl-2.5 thio-1 diazole-3.4 par traitement de celui-ci avec les bases azotées correspondantes. L'étude



détaillée de la préparation, dans différentes conditions, des diaryl-2.5 triazole-1.3.4 substitués-1 à partir des diaryl-2.5 oxy-1 (ou thio-1) diazoles-3.4 et des différents dérivés (arylidénés, etc.) des diaryl-2.5 amino-1 triazoles-1.3.4 fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

L'examen de l'absorption des composés triazoliques précédents montre que :

1° La benzylation-1 du diphényl-2.5 triazole-1.3.4 produit un faible effet bathochrome, mais le remplacement du benzyle par le NH_2 se traduit

par un plus important effet batho-($\Delta\nu = -52$) et hyper-chrome (*fig.* I). Ceci est en accord avec les effets des mêmes substitutions sur le NH de la benzaldimine ([7]).

2° La N-benzoylation de l'amino-1 diphényl-2.5 triazol-1.3.4 est accompagnée par des modifications spectrales qui sont, dans une certaine mesure, analogues à celles constatées pour la benzoylation et la dibenzoylation de l'aniline (*fig.* I). Il est à rappeler que la N-phénylation des benzamide et dibenzamide se traduit, surtout, par une forte augmentation de l'intensité de leurs bandes A [vers (1 125)]. On peut admettre que le maximum vers (1 250) de la dibenzoylaniline et du benzamino-1 diphényl-2.5 triazol-1.3.4 correspond au max. B (1 326) du $C_6H_5.CO.NH_2$ perturbé par le reste de la molécule. La fusion des bandes au deçà de (1 350) est plus marquée pour le benzamino-1 diphényl-2.5 triazol-1.3.4 que pour la dibenzoylaniline. Notons, enfin, qie le passage du benzamino-1 diphényl-2.5 triazole-1.3.4 à la tribenzamide [inflexion vers 1 051 ($\log\varepsilon = 3,70$) ; max. (1 203) ($\log\varepsilon = 4,55$) ; min. (1 352) ($\log\varepsilon = 4,18$)], composé formellement apparenté, produit un effet hypo- et batho-chrome sur l'inflexion vers (1 150) et un effet hyper- et batho-chrome sur le max. (1 247).

3° La phénylation-1 du diphényl-2.5 triazole-1.3.4 produit un effet batho- ($\Delta\nu = -50$) et hyper-chrome ($\Delta\log\varepsilon = 0,05$). Les modifications spectrales qui accompagnent les substitutions sur le phényl-1 sont très faibles ($0 \leq \Delta\nu \leq 25$) (stabilité spectrale) (*fig.* II-IV). Elles sont, en général, analogues à celles des mêmes substitutions sur les phényles 2 et 5, les orthosubstitutions exceptées. Celles-ci sont traduites par un faible effet de conjugaison dans le cas du phényle en position 1, mais par un très fort effet d'anticonjugaison pour les phényles 2 et 5 ([1]). Rappelons que les orthosubstitutions du C_6H_5NH des aroylanilines et des composés isologues produisent un fort effet d'anticonjugaison; toutefois des exceptions à cette règle ont été constatées pour certains composés hétérocycliques ([8]) où l'effet de conjugaison des orthosubstitutions est faible ou nul (*effet limite* d'anticonjugaison).

Il est à noter que la fréquence du max. A du diphényl-2.5 triazole-1.3.4 et de ses dérivés substitués-1 précédents est plus grande que celle du diphényl-2.5 oxy-1 diazole-3.4. Ceci peut être rapproché des relations spectrales concernant les bandes A (vers 1 050) des aroylacides et de leurs amides (saturation spectrale partielle des groupements CO et NH).

Je poursuis ces recherches en vue de vérifier le domaine de validité des relations spectrochimiques précédentes ([9]).

(*) Séance du 29 juin 1970.

([1]) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1049; 258, 1964, p. 1262.

([2]) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentration N/1 000, N/2 000, N/10 000, N/20 000 et N/N/40 000

([3]) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne. Le point de fusion instantané n'est donné que s'il diffère du point de fusion lent au moins de deux degrés.

([4]) Les composés étudiés purifiés par cristallisation dans l'alcool à 95 % ou dans d'autres solvants indiqués [éther (é), éther de pétrole (ép)] se présentent sous forme d'aig. fines ou prismes incolores, sauf indication contraire. Ils sont distillables (ou sublimables) sous pression réduite et très souvent à la pression ordinaire. Leur analyse élémentaire (C,H,O,N, Cl) est en accord avec leur formule élémentaire. La bibliographie des composés connus sera donnée dans un mémoire ultérieur.

([5]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1790.

([6]) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 487 et Recherches inédites.

([7]) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1941, p. 427; 1950, p. 690 et Recherches inédites.

([8]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4373; 252, 1961, p. 4011 et Recherches inédites.

([9]) Les interprétations théoriques de ces relations seront exposées dans un Mémoire ultérieur.

(*Laboratoire de Chimie organique I*
de la Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Relation de topo-information entre la structure d'esters méthyliques et d'acétates et leur temps de rétention en chromatographie en phase vapeur.* Note (*) de MM. **Maurice Chastrette** et **Gérard Lenfant**, présentée par M. Maurice Letort.

Les temps de rétention de 19 esters aliphatiques saturés dont 11 esters méthyliques et 9 acétates sont calculés à l'aide d'une relation de topo-information à 8 paramètres. Ces paramètres expriment la contribution des sites topologiques de l'environnement $\mathcal{E}$ du foyer FO : $\rangle$C—COO—C$\langle$ au temps de rétention.

L'examen de la littérature nous a montré [1] que l'établissement de relations rétention-structure nécessite non seulement un mode d'expression convenable des grandeurs chromatographiques mais surtout une description fine de la structure des composés étudiés, à partir d'un modèle convenablement choisi. C'est pourquoi des relations rétention-structure ont été établies précédemment pour les cétones aliphatiques saturées [[1], [2]] en utilisant le système topologique DARC [[3], [4]]. Dans ce système les cétones sont appréhendées par leur topomodèle [4] qui rassemble le foyer et l'environnement subdivisé en deux directions de développement équivalentes. Pour les esters aliphatiques RCOOR′ que nous étudions ici, l'environnement se subdivise en deux directions de développement qui ne sont pas formellement équivalentes.

Résultats. — Nos résultats concernent 19 esters aliphatiques saturés, ramifiés ou non, des types CH_3COOR' et $RCOOCH_3$, où seule la partie contenue dans le premier environnement limité en B, E_B^1 [[3], [4]], est ramifiée, la trace [5] sur le premier E_B étant (3110*) (3110*) et la partie extérieure à l'E_B^1 étant toujours linéaire. Les temps de rétention t_R^A, relatifs à l'acétate de méthyle (*voir* tableau) ont été mesurés sur une colonne « SE 30 » à 210°C avec un appareil « Aerograph A 700 ». La reproductibilité des résultats en $\log t_R^A$ est en moyenne de 1 %. L'erreur moyenne sur le logarithme du temps de rétention relatif est de 0,006 unité logarithmique, soit une erreur relative de 1 à 1,5 %.

Principe de la méthode. — Les esters R COO R′ sont définis par leur foyer $\rangle$C—COO—C$\langle$ et leur environnement $\mathcal{E}$ possédant deux directions de développement : DD_{acide} et DD'_{alcool} correspondant respectivement aux groupements R et R′. L'environnement $\mathcal{E}$ est représenté par son vecteur topologie $\overrightarrow{T(\mathcal{E})}$ dont les composantes A_i et B_{ij} sont liées à l'état de substitution des différents sites de l'environnement. A chacune de ces compo-

santes A_i ou B_{ij} caractéristiques de la topologie est associée la composante correspondante I_{A_i} ou $I_{B_{ij}}$ d'un vecteur information $\overrightarrow{I(m)}$. Si $\overrightarrow{T(DD)}$ et $\overrightarrow{T(DD')}$ sont les vecteurs topologie relatifs aux directions de développement DD et DD' et $\overrightarrow{I(m)}$ et $\overrightarrow{I'(m')}$ les vecteurs information correspondants, la contribution de l'environnement à l'information étudiée (ici $\log t_R^A$) est donnée par l'équation

$$[1] \qquad \log t_R^A = \langle T(DD) \mid I(m) \rangle + \langle T(DD') \mid I'(m') \rangle.$$

Nous admettrons, comme précédemment ([2]), que l'environnement actif $\mathcal{E}^*$, qui rassemble les sites sur lesquels s'exerce l'influence du foyer, est limité en B. Par conséquent, les positions de la chaîne linéaire extérieures à E_B^1 sont considérées comme équivalentes.

TABLEAU.

Logarithmes des temps de rétention relatifs à l'acétate de méthyle des esters méthyliques $RCOOCH_3$ *et des acétates* CH_3—$COOR'$.

N°	R.	R'.	$\log t_R^A$ exp.	$\log t_R^A$ calc.	Écart.
1..........	Me	Me	0,000	0,000	0,000
2..........	Et	Me	0,170	0,170	0,000
3..........	*i* Pr	Me	0,272	0,271	+0,001
4..........	Pr	Me	0,332	0,332	0,000
5..........	*t* Bu	Me	0,336	0,336	0,000
6..........	*i* Bu	Me	0,431	0,433	—0,002
7..........	*s* Bu	Me	0,434	0,433	+0,001
8..........	Bu	Me	0,501	0,501	0,000
9..........	Am	Me	0,670	0,670	0,000
10..........	Hex	Me	0,839	0,839	0,000
11..........	Hept	Me	1,008	1,008	0,000
12..........	Me	Et	0,150	0,150	0,000
13..........	Me	*i* Pr	0,226	0,225	+0,001
14..........	Me	Pr	0,319	0,319	0,000
15..........	Me	*s* Bu	0,395	0,394	+0,001
16..........	Me	*i* Bu	0,412	0,412	0,000
17..........	Me	*t* Bu	0,301	0,302	—0,001
18..........	Me	*un*Bu	0,488	0,488	0,000
19..........	Me	*un*Am	0,657	0,657	0,000

Relations de topologie-information obtenues. — Nous distinguons deux populations de composés présentant chacune une seule direction de développement substituée : les esters méthyliques $RCOOCH_3$ et les acétates CH_3COOR'.

Esters méthyliques. — Pour décrire la structure des 11 esters méthyliques de notre échantillon, il est nécessaire d'envisager six substitutions successives différentes à partir du foyer sur la direction de développement DD_{acide}. Les paramètres de la relation [1] sont déterminés par un calcul des moindres carrés. L'examen du vecteur information ainsi obtenu met en évidence l'équivalence des positions A_2 et B_{12} et confirme notre hypothèse sur l'équivalence des positions, notées p, extérieures à l'E^1_B. Ainsi la relation « temps de rétention-structure » des esters méthyliques prend la forme suivante :

$$[2] \qquad \operatorname{Log} t'_R = 0{,}170\,A_1 + 0{,}101\,(A_2 + B_{12}) + 0{,}064\,A_3 + 0{,}161\,B_{11} + 0{,}169\,p.$$

A_i et B_{ij} prennent la valeur 1 dans le cas où la position correspondante est occupée et O dans le cas contraire. Le coefficient de corrélation étant de 0,999, le critère ψ d'Exner [7] de 0,003 et la déviation moyenne de 0,001, cette relation s'avère excellente.

Acétates. — Le calcul, par la méthode des moindres carrés, des six paramètres d'information associés aux paramètres topologiques nécessaires à la description des 9 acétates de notre échantillon montre que, pour la direction de développement DD'_{alcool}, les positions A'_2 et A'_3 d'une part, B'_{11} et p' d'autre part, sont équivalentes. La relation [1] prend alors la forme

$$[3] \qquad \log t'_R = 0{,}150\,A'_1 + 0{,}076\,(A'_2 + A'_3) + 0{,}093\,B'_{12} + 0{,}169\,(p' + B'_{11})$$

(coefficient de corrélation : 0,999; $\psi = 0{,}004$; déviation moyenne inférieure à 0,001).

Ensemble de l'échantillon. — La comparaison des relations [2] et [3] permet de considérer les positions p et p' comme équivalentes et d'établir, pour les 19 esters étudiés ayant une seule direction de développement, une relation à huit paramètres :

$$[4] \qquad \log t'_R = 0{,}170\,A_1 + 0{,}101\,(A_2 + B_{12}) + 0{,}064\,A_3 + 0{,}161\,B_{11} + 0{,}150\,A'_1 + 0{,}076\,(A'_2 + A'_3) + 0{,}093\,B'_{12} + 0{,}169\,(p + p' + B'_{11}).$$

L'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par cette relation (tableau) est excellent (coefficient de corrélation : 0,999; $\psi = 0{,}003$; déviation moyenne : 0,001).

Des relations analogues faisant intervenir les mêmes paramètres sont vérifiées à plusieurs températures inférieures à 210°C. Les paramètres I_{A_1} et I_p, dont l'équivalence n'est pas vérifiée dans tout le domaine de tempéra-

ture étudié, doivent être considérés comme distincts. La relation [4] proposée s'applique à un ensemble plus vaste d'esters aliphatiques saturés, ramifiés ou non, RCOOR', moyennant l'introduction de termes d'interaction (8).

(*) Séance du 22 juin 1970.

(1) G. Lenfant, M. Chastrette et J. E. Dubois (à paraître).
(2) M. Chastrette, G. Lenfant et J. E. Dubois, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 602.
(3) J. E. Dubois, F. Hennequin et M. Chastrette, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3568.
(4) J. E. Dubois et H. Viellard, *Bull Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 900, 905 et 913.
(5) J. E. Dubois et D. Laurent, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 943.
(6) J. E. Dubois, D. Laurent, et A. Viellard, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1019.
(7) O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 131, 1966, p. 3222.
(8) M. Chastrette et G. Lenfant (à paraître).

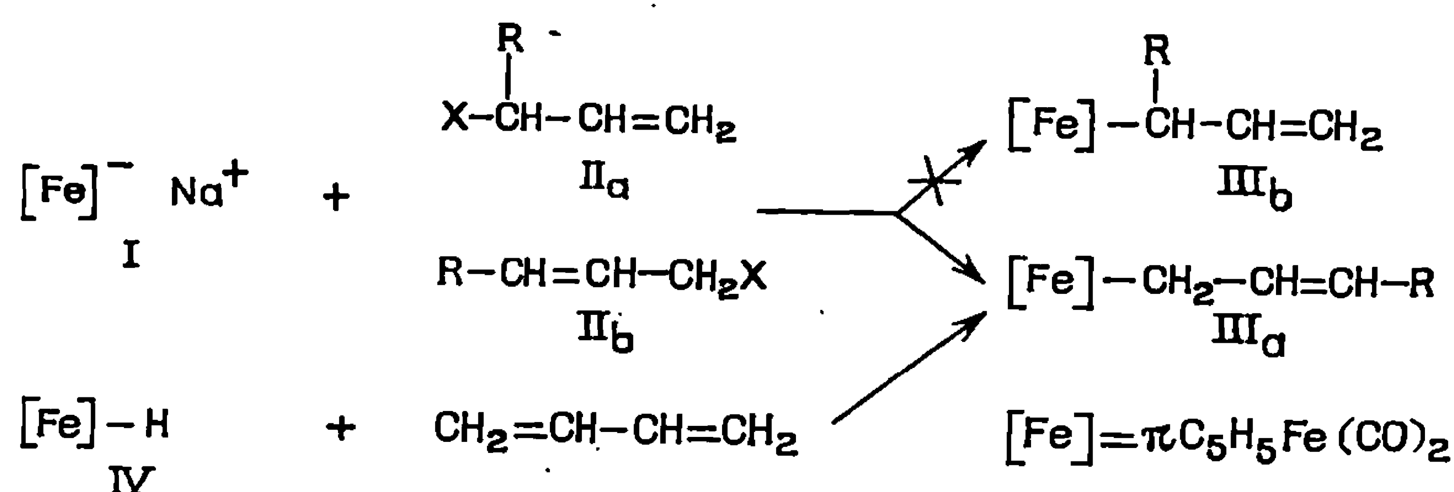
(*Laboratoire de Chimie organique physique,*
Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Lyon
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Complexes σ-allyliques du π-cyclopentadiényl fer dicarbonyle.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Merour** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Henri Normant.

Les complexes σ-allyliques du π-cyclopentadiényl fer dicarbonyle sont obtenus par réaction de l'anion correspondant sur les halogénures allyliques; on isole dans tous les cas l'isomère à chaîne linéaire à configuration prédominante *trans*; l'emploi d'halogénures marqués au deutérium a permis d'émettre l'hypothèse d'une attaque cinétique du type S_N2' suivie d'une équilibration ultérieure.

La préparation de complexes σ-allyliques de métaux de transition a donné lieu à un certain nombre de travaux; leurs propriétés ont été bien étudiées, notamment avec le manganèse ([1]), le molybdène ([2]), le tungstène ([3]) et le fer [([4]), ([5])].

L'action du π-cyclopentadiényl fer dicarbonyle (I) sur les halogénures allyliques isomères (II *a*) et (II *b*) permet d'isoler les complexes σ-allyliques (III *a*), à chaîne linéaire à configuration prédominante *trans*, à l'exclusion de leur isomère à chaîne ramifiée (III *b*).



Les produits (III) ($R = CH_3$) ont été identifiés à ceux formés par addition de l'hydrure de fer (IV) sur le butadiène ([4]).

La réaction est conduite dans le tétrahydrofuranne, à température ambiante, durant environ 1 h 30 mn. Toutes les opérations sont effectuées sous azote. La purification des composés (III) est réalisée par chromatographie sur colonne d'alumine (« Merck », Réf. 1097, éluant pentane) et distillation sous vide secondaire.

Le bis-π-cyclopentadiényl fer dicarbonyle se forme toujours de façon prépondérante (environ 50 %).

Les rendements avec les chlorures linéaires ou ramifiés sont de l'ordre de 30 %. Ils décroissent suivant la nature de X selon la séquence $Cl > Br \gg OTs$.

Il est remarquable de noter que quelle que soit la nature (linéaire ou ramifiée, *cis* ou *trans*) de l'halogénure (II) de départ, il se forme unique-

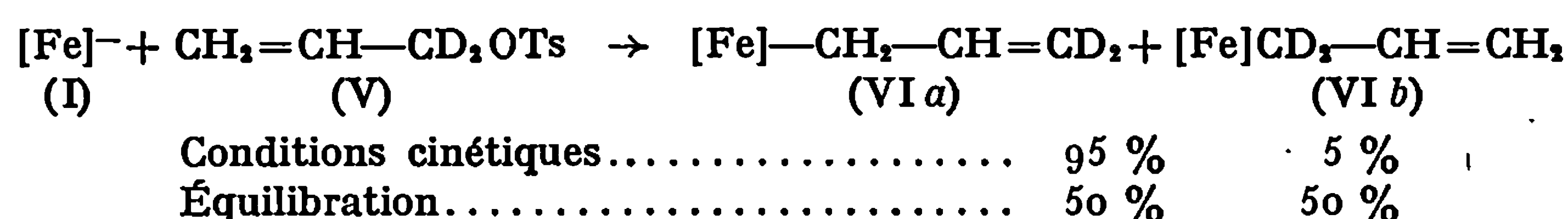
TABLEAU.

Halogénure (II).	Complexe (III). Chaîne insaturée.	Caractéristiques. RMN ([a]). Multiplicité.	δ.	Constantes physiques (°C).
$CH_2=CH—CD_2OTs$	$CD_2—CH=CH_2$ (A, B) 5 %	m m	A = 5,7 B = 4,68	$É_{10}$→ 40
	$CH_2—CH=CD_2$ (X, A) 95 %	2 m ([c])	X = 2,08 A = 5,7	$É_{10}$→ 40
$CH_3—CH(Cl)—CH=CH_2$ $CH_3—CH=CH—CH_2Cl$ *t*	$CH_2—CH=CH—CH_3$ (X, A, B, M) *c* + *t* [([e]), ([f])]	2 2 m	M = 1,56 X = 2,12 A, B = 5,43	$É_{3,10}$→ 45
$CH_3—CH=CH—CHDCl$ *c* + *t*	$CHD—CH=CH—CH_3$ (X, A, B, M) (*c* + *t*)	2 2 m	M = 1,56 X = 2,12 A, B = 5,43	$É_{3,10}$→ 45
$C_6H_5—CH(Cl)—CH=CH_2$ $C_6H_5—CH=CH—CH_2Cl$ *t* ([d])	$CH_2—CH=CH—C_6H_5$ (X, A, B, M) *t*	2 m m	X = 2,30 A, B = 6,32 ([h]) M = 7,29	F 75
$CH_2=C(CH_3)—CH_2—Cl$	$CH_2—C(CH_3)=CH_2$ (X, M, A)	1 1 3	M = 1,79 X = 2,06 A = 4,55	$É_{5,10}$→ 45
$CH_3—C(Cl)=CH—CH_2Cl$	$CH_2—CH=C(Cl)—CH_3$ (X, A, M)	1 2 3	M = 2,02 X = 2,10 ([g]) A = 5,7	F 23

([a]) « Varian » A 60, TMS référence interne : les cinq protons du groupe cyclopentadiényle résonnent en un singulet entre 4,55 et $4,65.10^{-6}$; solution $CDCl_3$; ([b]) spectre infrarouge sur « Perkin-Elmer » 237 ou 457 en liquide pur, les CO donnent deux bandes très intenses vers 2 000-2 010 cm^{-1} et 1940-1955 cm^{-1} ; ([c]) *m* = multiplet ; ([d]) faible rendement (10 %) ; ([e]) *voir* référence ([4]), stéréochimie non précisée ; ([f]) *c* + *t* : *cis* + *trans*, *c*/*t* de l'ordre de 1/3 à 1/4 ; ([g]) le doublet sort partiellement sous le pic du méthyle ; ([h]) J_{AB} = 15 Hz.

ment le produit (III *a*) linéaire de stéréoisomérie *trans* ou *trans* dominante. Ces résultats ne sont pas interprétables par une substitution nucléophile directe. Ils peuvent, par contre, provenir d'une isomérisation relativement rapide des produits primaires de la réaction. Des faits analogues ont été constatés dans d'autres séries [([6]) à ([9])].

Cette conception a pu être mise en évidence grâce à l'emploi du tosylate d'allyle dideutérié renfermant 95 % de l'isomère (V).



Le produit brut formé dans des conditions très douces, proches des conditions cinétiques, comporte presque uniquement l'isomère (VI *a*) issu d'une réaction SN'_2.

Sa distillation ($40^\circ C/10^{-3}$ mm durant 45 mn), son chauffage dans le deutériochloroforme (37°C pendant 15 mn) ou un simple repos à température ambiante (4 h) provoquent une équilibration totale.

Le mécanisme et les facteurs de ce type d'isomérisation qui présente des analogies avec celles d'autres organométalliques, feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) W. R. Mc Clellan, H. N. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties et B. W. Flook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1601.

(2) M. L. H. Green et M. Cousins, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 889.

(3) M. L. H. Green et A. N. Stear, *J. Organometal. Chem.*, 1, 1964, p. 230.

(4) M. L. H. Green et P. L. I. Nagy, *J. Chem. Soc.*, 1, 1963, p. 189.

(5) R. L. Downs, *Diss. Abst.*, B, 29, 1968, p. 1593.

(6) J. D. Roberts et W. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 494.

(7) M. Lequan, G. Guillerm et A. Jean, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1542.

(8) M. Lequan et G. Guillerm, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 858.

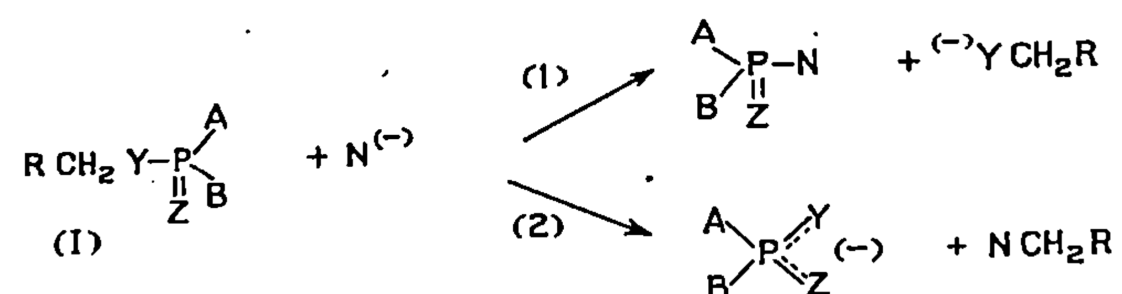
(9) M. Lequan et G. Guillerm, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1001.

(*Laboratoire de recherches de Chimie organique,*
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques réactifs nucléophiles sur les esters neutres des acides dérivés du phosphore tétracoordiné.* Note (*) de MM. **Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs étudient comparativement l'influence des substituants « fixes » sur les vitesses de réactions de substitutions nucléophiles, au niveau de l'atome de phosphore et au niveau de l'atome de carbone en α de la fonction « ester ». Ils montrent que la vitesse de la réaction de déalkylation est essentiellement conditionnée par les effets inducteurs des substituants lorsque l'attaque nucléophile a lieu sur l'atome de carbone.

Les esters neutres des acides dérivés du phosphore tétracoordiné (I) peuvent réagir avec les réactifs nucléophiles, soit au niveau de l'atome de phosphore (1) ([1]) (mécanisme SN 2 P), soit au niveau du carbone en α de la fonction ester (2) ([2]) (SN 2 C) pour donner respectivement des réactions de phosphorylation ou d'alkylation.



Dans cette Note, nous nous proposons d'étudier comparativement l'influence de la structure des réactifs sur le cours et la vitesse de ces deux types de réactions (1) et (2).

En général, les études cinétiques ont été réalisées avec des solutions équimoléculaires en ester (I) et en réactif nucléophile dans un milieu inerte et la progression de la réaction est suivie en dosant, soit le réactif nucléophile restant, soit l'acidité libérée dans le cas de la réaction d'hydrolyse en milieu acide. Les constantes de vitesse des différentes réactions étudiées sont du deuxième ordre, sauf pour la réaction d'hydrolyse en milieu acide où l'eau est utilisée en très grand excès, comme solvant, de ce fait elles obéissent aux cinétiques des réactions du premier ordre.

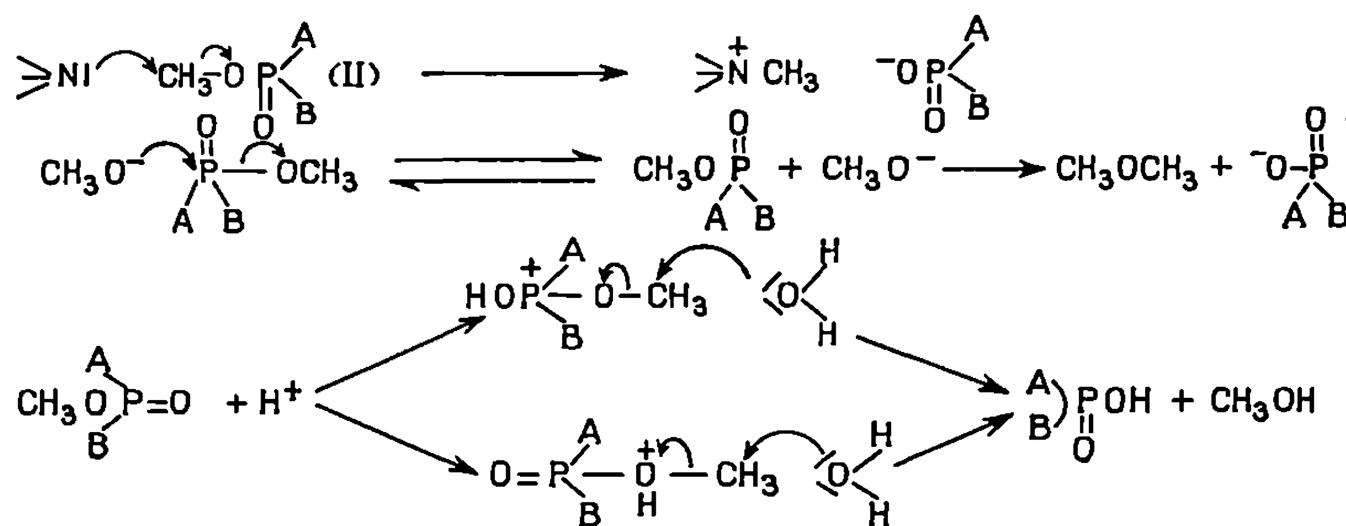


TABLEAU.

$$\mathrm{(A)(B)P(=O)OCH_3} \xrightarrow{\mathrm{N}} \mathrm{(A)(B)P(=O)O^-}$$

			N.						
N°	A.	B.	(a).	(b).	(c).	(d).	δ.31P.	(e).	(f).
3.	C_6H_5	C_6H_5	0,45	3,5	0,07	5	80,2	4,8	+ 0,2
2.	CH_3	OCH_3	0,34	7,5	0,12	5,1	–	5	+ 0,2
4.	N<(morpholino)>O	OCH_3	0,51	–	–	–	{103,4 ; 112,8}	6	+ 0,35
5.	$CH_2CH{=}CH_2$	OCH_3	0,69	9,25	0,14	2,16	85	5,05 (g)	–
6.	$CH_2C_6H_5$	OCH_3	1,28	11,20	0,13	0,39	84,2	5,15 (g)	+ 0,29
7.	CH_2–C_6H_4–Cl	OCH_3	1,80	–	–	–	85,6	5,28 (g)	–
8.	C_6H_5	OCH_3	1,98	16,80	0,21	4,15	93,2	5,4	+ 0,35
9.	$CH_2CO_2C_2H_5$	OCH_3	5,04	–	–	–	91,7	5,65 (g)	–
10.	OCH_3	OCH_3	5,30	130	0,72	0,24	111,7	6	+ 0,50
12.	SCH_3	OCH_3	27,5	–	–	–	–	5,6	+ 0,50
13.	OC_6H_5	OCH_3	27	–	–	–	–	6,3	+ 0,63

(a) $K_2N(CH_3)_3$: Constante de vitesse de la réaction d'ordre 2, solution 0,1 M en ester et en triméthylamine dans l'acétone et à 100°C;

(b) K_2CH_3ONa : Constante de vitesse de la réaction d'ordre 2, solution 0,1 M en ester et en CH_3ONa dans le méthanol à 100°C;

(c) K_1 (Hydrolyse acide) : Constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse en milieu acide d'ordre 1 (l'eau étant utilisée en très grand excès comme solvant), solution 0,1 M en ester dans le mélange eau-éthanol 1/1 en volume et en présence de $HClO_4$ 0,25 N et 100°C;

(d) K_2 (Hydrolyse alcaline) : Constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse en milieu alcalin d'ordre 2, solution 0,1 M en ester et en soude dans le mélange eau-dioxane 1/1 en volume et à 20,5°C;

(e) $\sum$ électr. A, B : Somme des valeurs des électronégativités de Pauling des substituants calculée à partir des données de Bell (8);

(f) $\sum \sigma$ A, B, Taft.

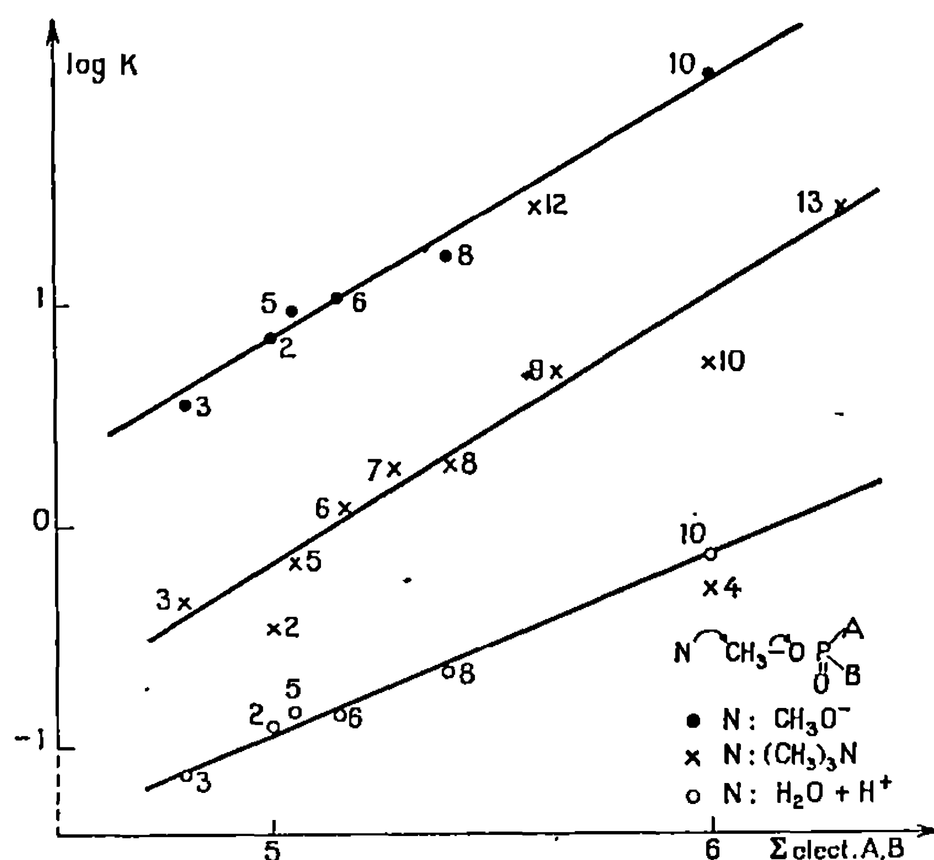
(g) Valeurs obtenues expérimentalement en traçant la droite représentant δ.31P en fonction de $\sum$ électr. A, B.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau.

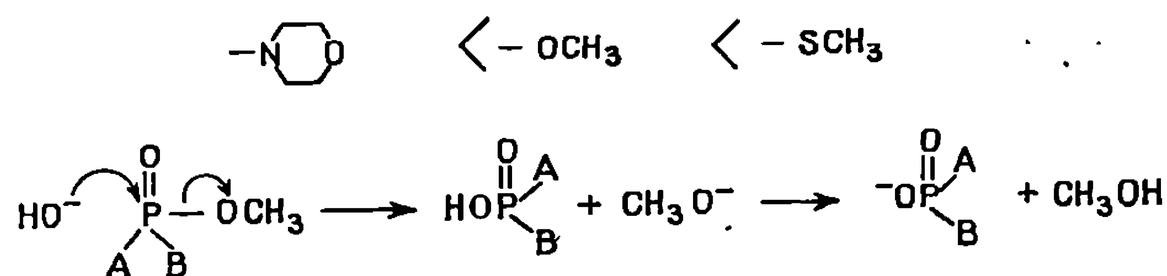
INFLUENCE DES RADICAUX FIXES A ET B SUR LA RÉACTIVITÉ DE LA FONCTION ESTER $>\mathrm{P(=O)}$—O—CH_3. — Les résultats du tableau montrent que lorsque l'attaque nucléophile se fait au niveau du carbone en α de la fonction ester (rupture de la liaison O—C) comme par exemple dans les réactions de monodéméthylation des esters (II) par les amines (4), l'ion méthylate et l'eau en milieu acide (5), on observe que les constantes de vitesse de ces

réactions augmentent en général, conformément au mécanisme SN 2 C, avec le pouvoir attracteur d'électrons des substituants A et B ($\delta.^{31}P$, $\sum$ élect. A, B de Pauling et $\sum\sigma$ A, B de Taft).

La corrélation linéaire entre le logarithme des constantes de vitesse log K de ces réactions et la somme des électronégativités de Pauling des substituants A et B par exemple (*fig.* 1) montre que les effets inducteurs des substituants A et B sont prédominants dans les réactions SN 2 C.



Les effets mésomères, néanmoins, peuvent jouer un rôle important, lorsqu'on compare la réactivité du triméthylphosphate (10), du O, O, S-triméthylphosphate (12) et du diméthylmorpholinophosphoramide (4). On observe dans ce cas que le pouvoir méthylant de l'ester varie avec le substituant A dans l'ordre inverse des effets inducteurs mais dans le même sens que les effets mésomères.



Par contre, lorsque la réaction de substitution nucléophile se fait au niveau de l'atome de phosphore, comme dans la réaction d'hydrolyse en milieu alcalin [(5), (6)], on observe qu'il n'y a plus de corrélation entre log K et les effets inducteurs de A et B pour des familles de composés différents (par exemple phosphate, phosphonate et phosphinate). La désactivation

par les fonctions esters serait due dans ce cas, soit au phénomène de conjugaison ([7]) des doublets libres des oxygènes des fonctions esters qui stabiliserait la molécule, soit à la répulsion entre ces doublets et l'ion hydroxyle, empêchant ainsi ce dernier de se rapprocher de l'atome de phosphore.

(*) Séance du 8 juin 1970.

([1]) I. Dostrovsky et M. Halmann, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 511.
([2]) V. M. Clark et A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2023.
([3]) J. Cheynol, P. Chabrier, M. Selim et N. T. Thuong, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1240.
([4]) N. T. Thuong, C. Clergue, E. Larruat et P. Charrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1407.
([5]) Blumenthal et J. B. Herbert, *Trans. Faraday Soc.*, 41, 1945, p. 611.
([6]) W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4076.
([7]) R. F. Hudson et L. Keay, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1859.

(C.N.R.S., Centre Marcel Delépine,
Chimie organique du Phosphore,
45-Orléans-la-Source, Loiret.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aldolisation catalysée par l'acide acétique protoné; application à la synthèse de perchlorates de benzopyrylium.* Note (*) de

MM. **Jean Andrieux** [1], **Jacques Aknin**, Mme **Colette Deschamps-Vallet** et M. **Darius Molho**, présentée par M. Henri Normant.

L'acide acétique protoné par $HClO_4$ anhydre permet d'effectuer, très rapidement et avec d'excellents rendements, la réaction d'aldolisation entre des composés à méthylène actif et des aldéhydes ou des cétones aromatiques. La présence sur ces derniers d'un groupement hydroxyle en ortho du carbonyle conduit à la synthèse de sels de benzopyrylium substitués ou non en position 4. Leur réactivité donne accès à des systèmes hétérocycliques pouvant être naturels.

Les réactions d'aldolisation entre cétones et aldéhydes réalisées en milieu protonant par H_3O^+ sont maintenant d'un usage courant. Il nous a paru intéressant d'étudier l'effet d'un agent tel que $CH_3COOH_2^+$, préparé par addition lente d'une quantité stœchiométrique d'anhydride acétique à une solution fortement refroidie d'acide perchlorique à 65 %.

Nous avons établi d'abord que le chauffage pendant quelques minutes seulement de ce réactif avec un mélange en parties égales de chromanone-4 et d'aldéhyde benzoïque permet d'obtenir la benzylidène-3 chromanone-4 avec un rendement quantitatif. On constate que la réaction s'effectue avec une vitesse considérablement augmentée par rapport aux agents habituels [2]. Dans les mêmes conditions, la condensation de l'aldéhyde salicylique avec l'acétophénone, l'ω-méthoxyacétophénone et la désoxybenzoïne permet d'isoler respectivement le perchlorate de flavylium (F 186°C) et les deux dérivés substitués suivants : OCH_3-3, F 201°C et C_6H_5-3, F 248°C.

Avec des cétones aromatiques cycliques et hétérocycliques, la réaction conduit, avec d'excellents rendements, aux perchlorates de benzopyrylium complexes 1 groupés dans le tableau.

La structure de tous ces dérivés est vérifiée, soit par comparaison avec les données analytiques de la littérature quand ils sont décrits, soit par l'analyse instrumentale comme la microanalyse, l'infrarouge, la résonance magnétique nucléaire et la spectrométrie de masse, soit encore par leurs réactivités. Ainsi, leur réduction par des agents variés donne accès à de nombreux systèmes hétérocycliques, pour la plupart nouveaux, de type Δ^2-chromène (4).

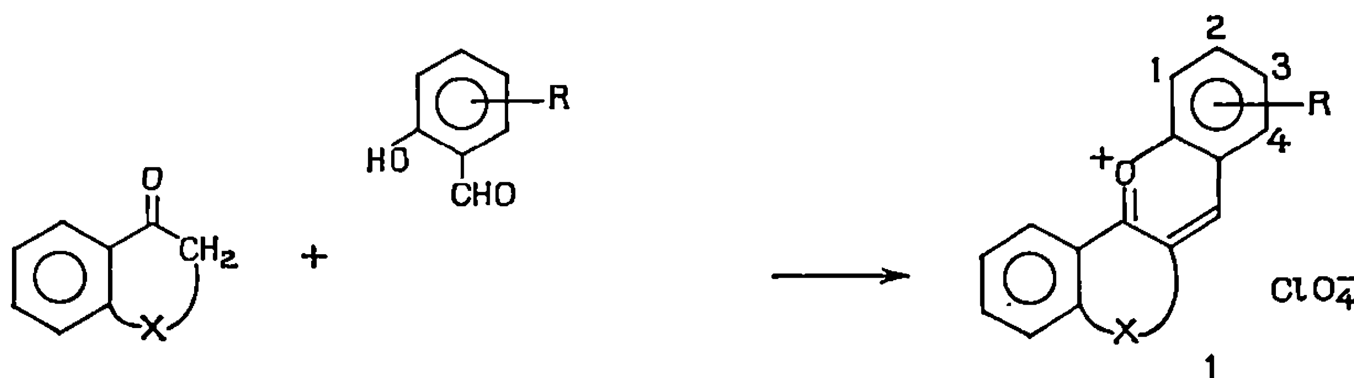
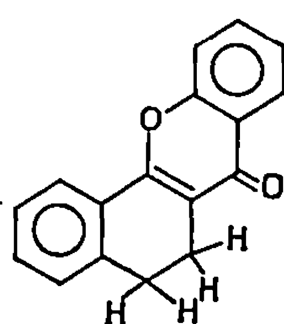


TABLEAU.

Sel de benzopyrylium 1.				Sel de benzopyrylium 1.			
N°	—X—.	R.	F (°C), Couleur.	N°	—X—.	R.	F (°C), Couleur.
1 *a*	$—CH_2—$	H	245 orange vif	1 *j*	$—O—CH_2—$	H	232 rouge vif ([3])
1 *b*	–	benzo -3.4	315 orange jaune	1 *k*	–	OCH_3—1	236 marron
1 *c*	—CO—	H	272 orange	1 *l*	–	benzo -3.4	240 brun rouge
1 *d*	$—CH_2—CH_2—$	H	198 jaune foncé	1 *m*	$—O—CH(C_6H_5)—$	H	304 rouge vif
1 *e*	–	OCH_3—1	234 orange vif	1 *n*	—O—CO—	benzo -3.4	298 rouge foncé
1 *f*	–	benzo -3.4	285 brun rouge	1 *o*	—CO—O—	H	278 brun vert
1 *g*	$—C(CH_3)_2—CH_2—$ (H₃C CH₃)	H	243 jaune or	1 *p*	–	OCH_3-1	déc. brun foncé
1 *h*	—O—	H	310 brun clair	1 *q*	–	diOCH_3 -2.4	~245 (déc.) brun noir
1 *i*	–	benzo -3.4	> 330 brun foncé	1 r	–	benzo -3.4	318 rouge foncé

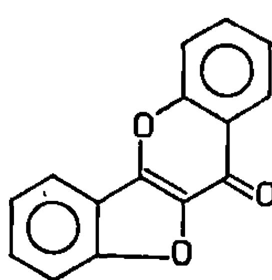
Les valeurs de F°C sont mesurées au microscope Kofler.

L'oxydation au moyen de l'anhydride chromique dans la pyridine des sels de benzopyrylium 1*d*, 1*h* et 1*o*, avec respectivement —X— : $—CH_2—CH_2—$, —O— et —CO—O—, permet de préparer très facilement les hétérocycles de type chromone correspondants 2, 3 et 4.



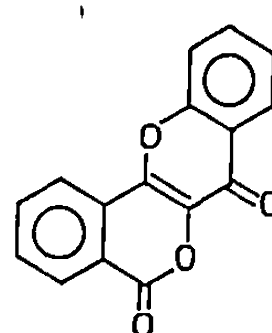
2

F 142°C



3

F 192°C.



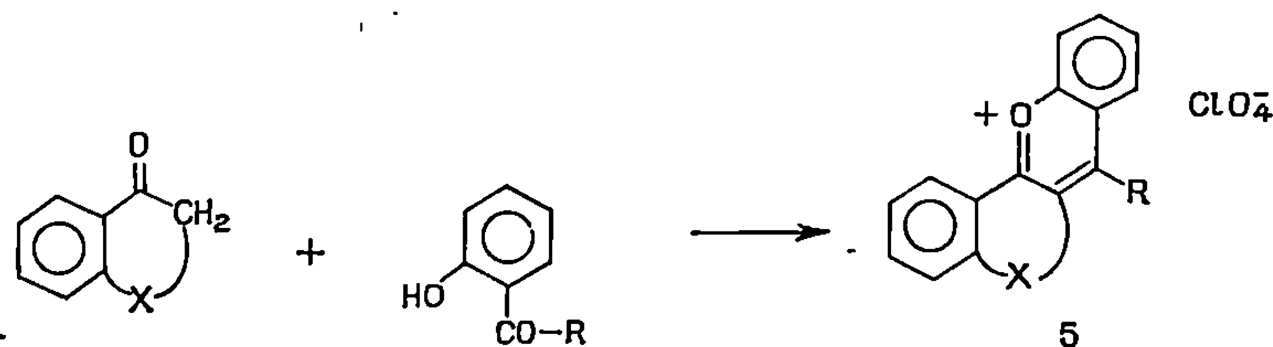
4

F 285°C
litt. ([5]) : F 287°C.

Cette réaction d'aldolisation est encore possible si l'on remplace les cétones par des composés à méthylène actif comme l'anhydride homophtalique ou l'acide malonique. Dans le premier cas, on isole par simple

chauffage avec des aldéhydes salicyliques substitués ou non les carboxy-2′ phényl-3 coumarines correspondantes (Rdt 98 %). L'acide malonique condensé avec l'hydroxy-2 α-naphtaldéhyde donne la benzo-5.6 carboxy-3 coumarine. Certains de ces composés avaient déjà été préparés en milieu alcalin par le même type de réaction [(6), (7), (8)].

Constatant l'efficacité de ce réactif, nous avons tenté de l'utiliser pour l'aldolisation, très peu connue, de cétones *o*-hydroxylées telles les *o*-hydroxy-acétophénone, -propiophénone et -benzophénone avec quelques-unes des cétones précédentes. Les perchlorates de benzopyrylium 5 alkylés et arylés en position 4, se sont formés dans de très bonnes conditions.



Sel de benzopyrylium 5.				Sel de benzopyrylium 5.			
N°	—X—.	R.	F (°C), Couleur.	N°	—X—.	R.	F° (C), Couleur.
5 *a*	$—CH_2—CH_2—$	$—CH_3$	235 marron clair	5 *d*	$—CH_2—$	$—CH_3$	242 jaune foncé
5 *b*	-	$—C_2H_5$	232 marron foncé	5 *e*	-	$—C_6H_5$	280 jaune orangé
5 *c*	-	$—C_6H_5$	272 jaune citron	5 *f*	$—O—CH_2—$	$—CH_3$	238 brun rouge

La structure de tous ces sels nouveaux est prouvée par les méthodes analytiques habituelles, en particulier la RMN ($CDCl_3$ + TFA) des méthyl-4 benzopyrylium 5 *a*, 5 *d* et 5 *f* pour lesquels on observe un déplacement vers les champs faibles du signal $—CH_3$:

5*a* : CH_3-4 (s) à $3{,}10.10^{-6}$ (3H) et $—CH_2—CH_2—$ (m) centré à $3{,}45.10^{-6}$ (4H);

5 *d* : CH_3-4 (s) à $3{,}18.10^{-6}$ (3H) et $—CH_2—$ (s) situé à $4{,}40.10^{-6}$ (2H);

5 *f* : CH_3-4 (s) à $2{,}95.10^{-6}$ (3H) et $—O—CH_2—$ (s) situé à $5{,}80.10^{-6}$ (2H).

En outre, la réduction de 5 *c* par le borohydrure de potassium donne accès au 5H, phényl-5 dihydro-6.7 benzo [*c*] xanthène (F 124°C, cristaux blancs).

D'autre part, le traitement par la pyridine de 5 *a* selon une réaction déjà connue (9), conduit au dérivé doublé symétrique : 5H, *Bis*-5.5′ [dihydro-6.7 benzo [*c*] xanthène] éthanediylidène-1.2, aiguilles rouge sombre, F 248°C.

La même réaction d'aldolisation appliquée au cas le plus simple de l'acétophénone elle-même donne le méthyl-4 flavylium (10), avec un bon rendement.

(*) Séance du 22 juin 1970.

(1) Ce travail fait partie de la Thèse de Doctorat d'État (Paris) de Jean Andrieux (à soutenir).

(2) L. L. Woods et P. A. Dix, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1126.

(3) P. Pfeiffer et G. von Bank, *J. Prakt. Chem.*, 151, 1938, p. 312.

(4) C. Deschamps-Vallet, J. Aknin, J. Andrieux, B. Bodo et D. Molho, IIe *Congrès International de Chimie hétérocyclique*, Montpellier, 7-11 juillet 1969; Actes du Congrès, p. 58.

(5) P. Venturella et A. Bellino, *Ann. Chim.* (Rome), 50, 1960, p. 875.

(6) N. P. Buu-Hoï, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 942.

(7) J. Chatterjea, N. Prasad et K. D. Banerjee, *J. Indian Chem. Soc.*, 41, 1964, p. 93; *Chem. Abstr.*, 61, 1964, p. 3059 *b*.

(8) E. Knoevenagel et F. Schröter, *Chem. Ber.*, 37, 1904, p. 4484.

(9) J. A. Van Allan et G. A. Reynolds, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2047.

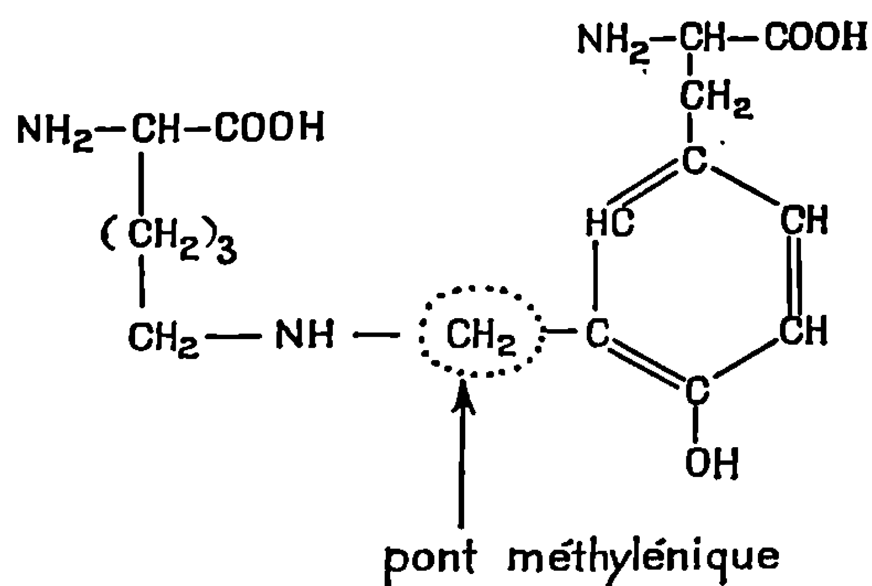
(10) Nous venons d'apprendre dans un des derniers numéros parus de *J. of Heterocyclic Chemistry* que ce même composé a été préparé en milieu acide par un procédé voisin du nôtre : G. A. Reynolds et J. A. Van Allan, *J. Heterocycl. Chem.*, 6, 1969, p. 623.

(Laboratoire de Chimie,
Muséum National d'Histoire naturelle,
63, rue de Buffon, 75-Paris, 5e.)

BIOCHIMIE. — *Action du formol sur les valvules aortiques de porc utilisées pour hétérogreffes* (1). Note (*) de Mme **Judith Blass**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence, dans les produits d'hydrolyse des valvules formolées, du composé du type Mannich : « lysino-méthylène-tyrosine » formé par action du formol, à côté des desmosines et de « lysinonorleucine » provenant de l'élastine, par la technique de « chromatoélectrophorèse ».

1. Au cours de nos études sur le mécanisme de la détoxification par le formol des toxines protéiques, nous avons identifié dans les produits d'hydrolyse de deux anatoxines pures (diphtérique et tétanique) et de divers dérivés formolés de la sérumalbumine le composé suivant :



Nous avons donné à ce composé [acide (amino-2-aminométhyl-6 3'-(hydroxy-4° phényl) alanine-1' hexanoïque] le terme vulgaire de « lysino-méthylène-tyrosine ».

Le composé « lysino-méthylène-tyrosine » fut isolé à partir d'un hydrolysat d'une sérumalbumine formolée et l'on a montré son analogie avec le composé que l'on a préparé par synthèse [(2), (3)].

En chromatographie sur colonne selon Spackman, Stein et Moore (4) (colonne de 15 cm servant à la séparation des aminoacides basiques), la « lysino-méthylène-tyrosine » apparaît comme un pic nouveau, non identifiable avec aucun des acides aminés connus, à égale distance entre le pic de l'ammoniaque et le pic de l'arginine.

Le composé peut être facilement mis en évidence dans les hydrolysats des protéines formolées convenablement préparés (5) par les deux techniques suivantes :

1° électrophorèse sur papier à pH 2,3;

2° chromatoélectrophorèse sur papier [(6), (7)].

1re dimension : solvant « butanol-acide acétique-eau », 125 : 30 : 125;

2e dimension : électrophorèse à pH 2,3. Révélateurs : « ninhydrine » et « Folin » (8).]

2. L'analyse d'un échantillon d'élastine (9), après hydrolyse HCl 5,7 N, 72 h à 105-110°, a montré que les deux nouveaux acides aminés présents dans l'élastine : desmosine (et isodesmosine) identifiés par Partridge et

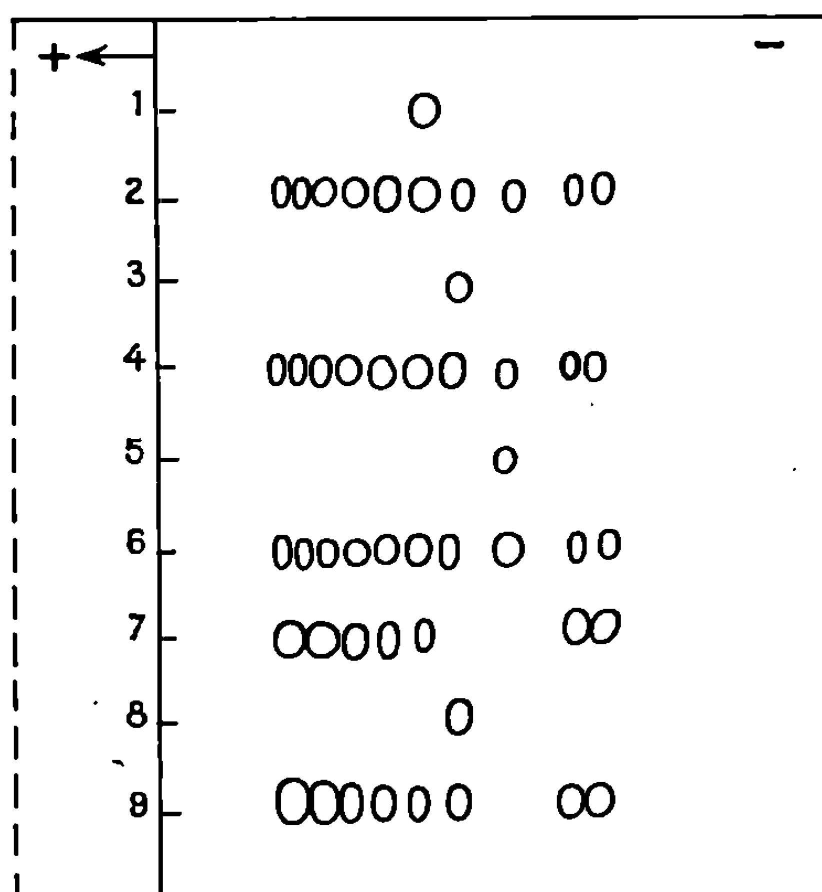


Fig. 1.

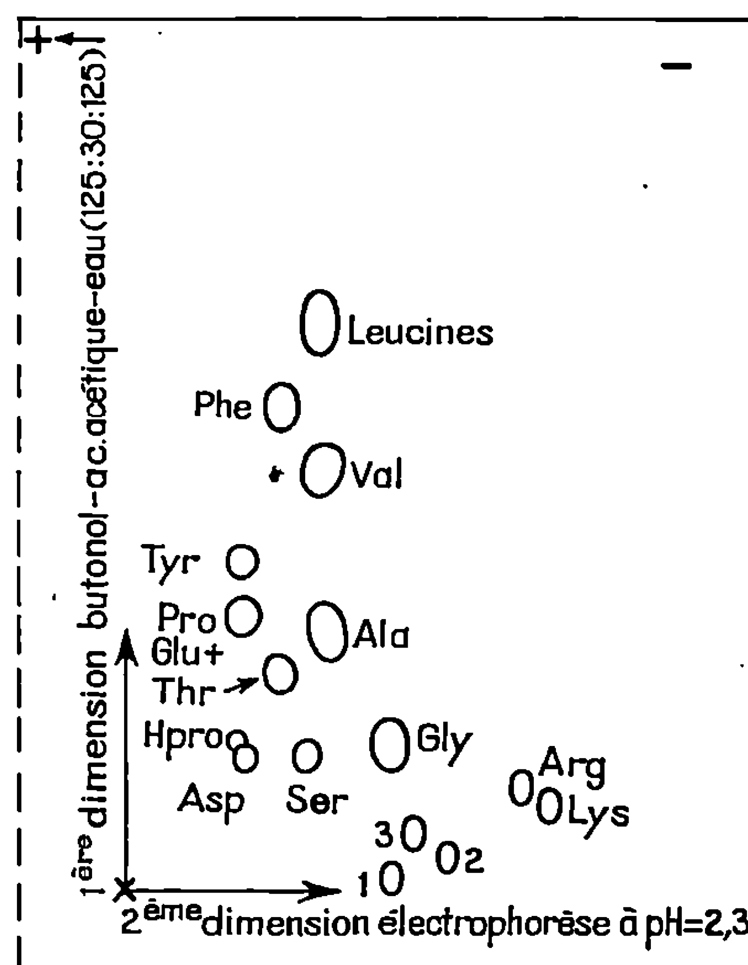


Fig. 2.

Fig. 1. — Électrophorégramme à pH 2,3; durée : 3 h; révélateur : ninhydrine; 1 : solution témoin de glycine ≈ 2 μg; 2 : hydrolysat de l'élastine (HCl 6 N, 72 h à 105-110°), quantité déposée ≈ 8 μg d'azote protéique; 3 : solution témoin de desmosine ≈ 0,6 μg; 4 : hydrolysat de l'élastine comme 2° + solution témoin de desmosine ≈ 0,6 μg; 5 : solution de « lysinonorleucine » ≈ 0,6 μg; 6 : hydrolysat de l'élastine comme 2° + solution témoin de « lysinonorleucine » ≈ 0,6 μg; 7 : hydrolysat de la sérum-albumine bovine (HCl 6 N, 24 h à 105-110°), quantité déposée ≈ 8 μg d'azote protéique; 8 : « lysino-méthylène-tyrosine » ≈ 2 μg; 9 : hydrolysat de la sérumalbumine bovine formolée (HCl 6 N, 24 h à 105-110° après distillation en présence d'acide phosphorique), quantité déposée ≈ 8 μg d'azote protéique.

Fig. 2. — Chromatoélectrophorégramme d'un hydrolysat d'élastine (hydrolyse HCl 6 N, 72 h à 105-110°). Quantité déposée correspondant à 25 μg d'azote protéique + solution témoin de « lysino-méthylène-tyrosine » ≈ 5 μg (spot 3). Spot 1 : desmosines; spot 2 : « lysinonorleucine »; spot 3 : « lysino-méthylène-tyrosine ».

coll. [(10), (11)] et « lysinonorleucine » identifiée par Franzblau et coll. [(12), (13)] se séparent parfaitement bien des autres acides aminés de l'hydrolysat. Elles se situent entre glycine et alanine (*fig.* 1 et tableau).

Ainsi qu'on peut le voir, le composé « lysino-méthylène-tyrosine » a un déplacement électrophorétique rapproché de celui des desmosines.

La limite de sensibilité de la réaction des desmosines et de « lysinonorleucine », après électrophorèse sur papier, est de 0,07 à 0,15 μg de produit.

TABLEAU.

Séparation des acides aminés par électrophorèse sur papier, pH 2,3.

Acide aminé.	Chemin parcouru (cm) (durée : 3 h.).
Glycocolle	9,1
Desmosine	10,3
Isodesmosine	10,3
« Lysino-méthylène-tyrosine »	10,6
« Lysinonorleucine »	12,0
Arginine	14,2
Lysine	15,2

Papier « Whatman n° 3 » MM; champ électrique : 10 V/cm; intensité : 0,5 mA/cm.

On peut déjà déceler le spot des desmosines dans un hydrolysat correspondant à 7-10 μg d'élastine. Pour déceler le spot de « lysinonorleucine » il faut déposer des quantités d'élastine 2 à 3 fois plus élevées.

3. La chromatoélectrophorèse sur papier permet de séparer la « lysino-méthylène-tyrosine » et les desmosines, car le premier composé a un R_f 0,07 dans le solvant utilisé, alors que les desmosines ont un R_f 0 (*fig.* 2).

4. L'analyse des produits des valcules formolées par la technique ci-dessus a permis d'identifier la « lysino-méthylène-tyrosine » à côté des desmosines. En déposant un hydrolysat correspondant à 25 μg d'azote total, on ne peut pas déceler le spot de « lysinonorleucine ».

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) C. PLANCHE, J. LANGLOIS, M. WEISS et J.-P. BINET, *La Presse médicale*, 76, 1968, p. 1883.

(2) J. BLASS, B. BIZZINI et M. RAYNAUD, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1448.

(3) J. BLASS, B. BIZZINI et M. RAYNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3957.

(4) D. H. S. SPACKMAN, W. H. STEIN et S. MOORE, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1190.

(5) J. BLASS, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 687.

(6) J. BLASS, B. BIZZINI et M. RAYNAUD, *Ann. Inst. Pasteur*, 115, 1968, p. 581.

(7) J. BLASS, B. BIZZINI et M. RAYNAUD, *Ann. Inst. Pasteur*, 116, 1969, p. 501.

(8) J. BLASS, *J. Chromatog.*, 11, 1963, p. 278.

(9) Mlle Bazin nous a donné l'échantillon d'élastine préparée à partir du ligament de la nuque de bœuf selon Partridge (14).

(10) Le Professeur Partridge et le Docteur Elsden nous ont donné les échantillons de desmosine et d'isodesmosine pures.

(11) S. M. PARTRIDGE, D. F. ELSDEN, A. DORFMAN, A. TELSER et P. L. HO, *Biochem. J.*, 93, 1964, p. 30 C.

(12) Le Professeur Franzblau nous a donné un échantillon de « lysinonorleucine » pure.

(13) C. FRANZBLAU, F. M. SINEX, B. FARIS et R. LAMPIDIS, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 21, 1965, p. 575.

(14) S. M. PARTRIDGE et H. F. DAVIS, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 21.

(*Institut Pasteur,*
Service d'Immunochimie,
92-*Garches,*
Hauts-de-Seine.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cinétique de réaction du fer avec l'anhydride carbonique sous la pression atmosphérique, aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Marcel Hoogewys**, **Jean Païdassi** et **Raymond Darras**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les conditions considérées, l'oxydation du fer suit une loi parabolique au-dessous de 570°C, et une succession de lois linéaire et parabolique au-dessus de cette température. Les énergies d'activation de ces divers processus ont été précisées, ainsi que les mécanismes de réaction correspondants.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons précisé la constitution et la morphologie de la pellicule d'oxydation du fer dans l'anhydride carbonique sous la pression atmosphérique, dans l'intervalle 400-1150°C. Dans la présente, nous nous proposons d'exposer nos résultats obtenus par thermogravimétrie et relatifs à la cinétique d'oxydation, dans les mêmes conditions, des trois qualités de fer déjà mises en œuvre, soit par ordre de pureté croissante : fer Armco, fer Johnson-Matthey et fer de zone fondue. Leurs degrés de pureté, ainsi que celui de l'anydride carbonique utilisé, ont été indiqués précédemment ([1]). On y trouvera également la description succincte de l'appareillage employé et des techniques opératoires mises en œuvre pour la préparation des échantillons.

Les diagrammes des figures 1 et 2 récapitulent, à titre d'exemple, les principaux résultats obtenus. Une étude attentive des courbes représentées nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

1° Dans l'intervalle 400-570°C, où la pellicule est constituée exclusivement de magnétite ([1]), la cinétique d'oxydation obéit, dans des conditions isothermes (si l'on fait abstraction d'une période initiale quasiment inéaire) à une loi parabolique d'équation :

$$(\Delta m)^2 = K_p (t - t_0), \quad (1)$$

formule dans laquelle Δm ($mg.cm^{-2}$) est l'augmentation de poids de l'échantillon, t le temps, K_p la constante parabolique de réaction et t_0 une autre constante positive.

2° Dans l'intervalle 570-1150°C, les courbes relatives aux deux qualités de fer les plus pures sont constituées d'un tronçon linéaire initial, d'équation :

$$\Delta m = K_L t \quad (2)$$

(K_L étant la constante linéaire de réaction), puis d'un tronçon parabolique d'équation :

(3) $$(\Delta m)^2 = K'_p (t - t'_0)$$

Le premier correspond à la croissance d'une couche unique de protoxyde de fer [1], et le deuxième à l'édification d'une pellicule où la couche précédente est surmontée d'une strate quasiment continue de magnétite (sauf au-dessus de 900°C où cette dernière n'apparaît plus pour les durées d'oxydation explorées). Ces deux tronçons linéaire et parabolique sont

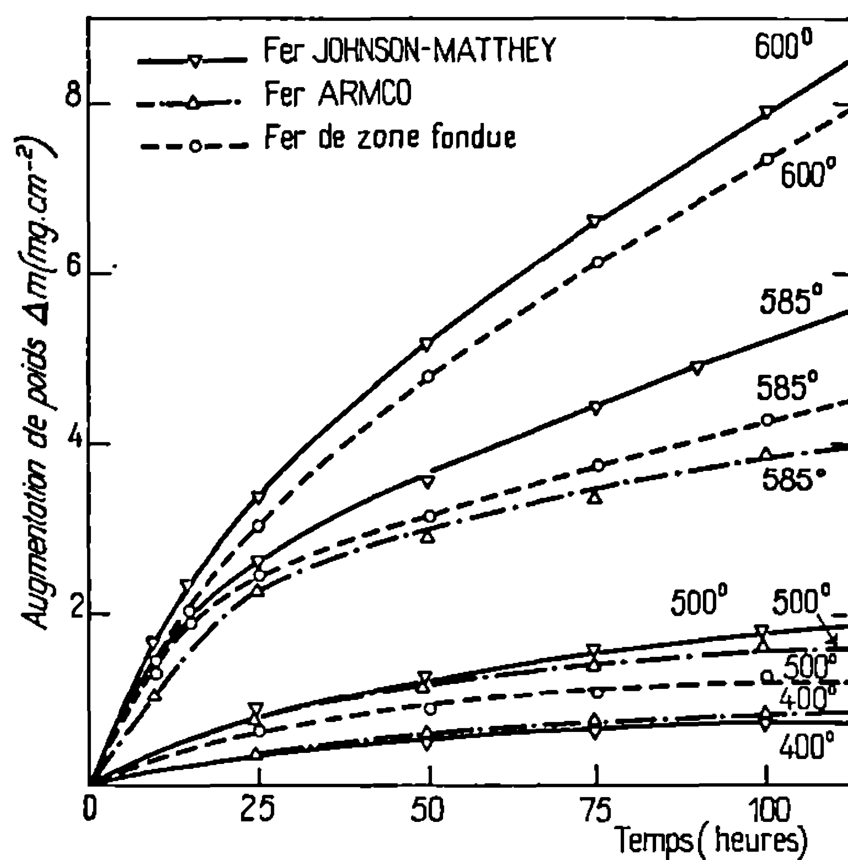


Fig. 1.

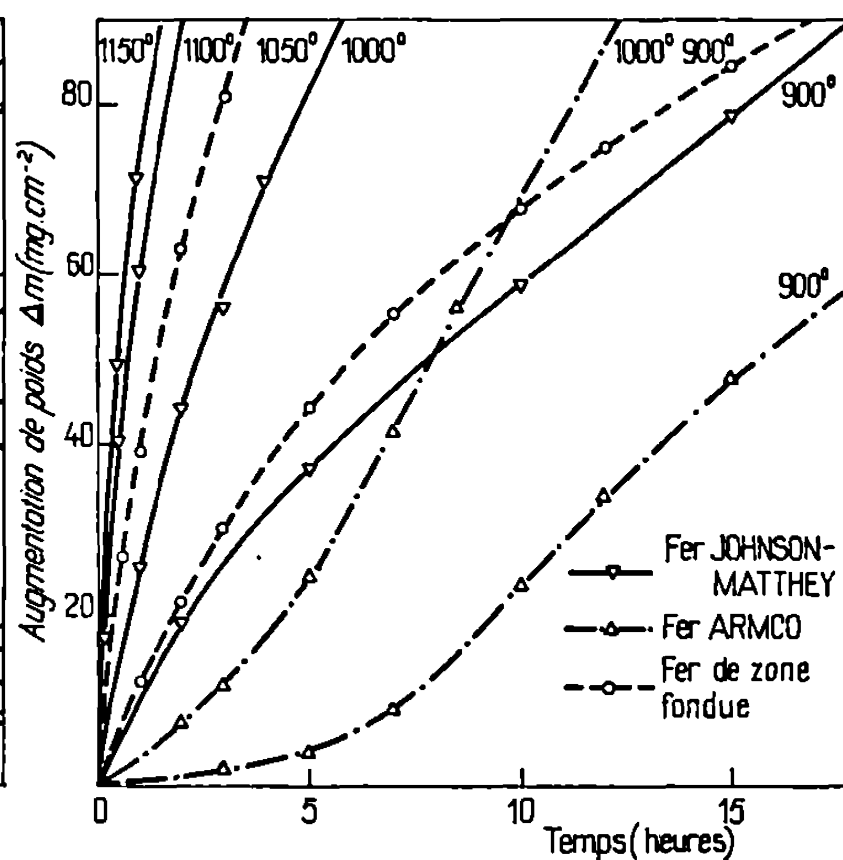


Fig. 2.

raccordés par une zone de transition, dont la durée diminue à mesure que la température croît, et qui est surtout liée à la saturation progressive en oxygène de la surface de la wüstite, par suite de la croissance latérale des germes puis des îlots de magnétite sur cette dernière. Quant aux courbes cinétiques relatives au fer Armco, elles sont voisines de celles relatives aux deux fers plus purs dans l'intervalle 570-800°C ; au-dessus de 850°C, elles présentent, par contre, un tronçon sigmoïde initial de durée appréciable, dû aux décollements partiels qui affectent la pellicule à la température de l'essai ; après quoi, les trois séries de courbes deviennent approximativement parallèles, de sorte que le fer Armco s'oxyde alors nettement moins que les fers de zone fondue et Johnson-Matthey.

Si on fait abstraction de la réaction du fer Armco avec l'anhydride carbonique dans l'intervalle 850-1100°C, les différences entre les vitesses d'oxydation des trois qualités de fer utilisées restent, en général, faibles. Ce n'est qu'entre 450 et 600°C que le fer de zone fondue (dont les grains sont très volumineux) réagit sensiblement moins vite avec l'anhydride carbonique que les deux autres qualités, très vraisemblablement pour des raisons d'ordre cristallographique. Au contraire, au-dessus de 650°C,

le fer de zone fondue s'oxyde légèrement plus vite que les fers Armco et Johnson-Matthey, ce qui semble alors être en relation directe avec sa pureté plus élevée.

Les diagrammes des figures 3 et 4 traduisent respectivement, dans la représentation d'Arrhénius, la variation de la constante linéaire K_L et celles des constantes paraboliques K_p et K'_p pour les trois qualités de fer. Il résulte de la figure 3 que le processus d'oxydation linéaire peut être caractérisé, dans les intervalles 570-900°C et 920-1150°C, par deux énergies d'activation trouvées respectivement égales à 25 ± 3 et à 41 ± 3 kcal/mole.

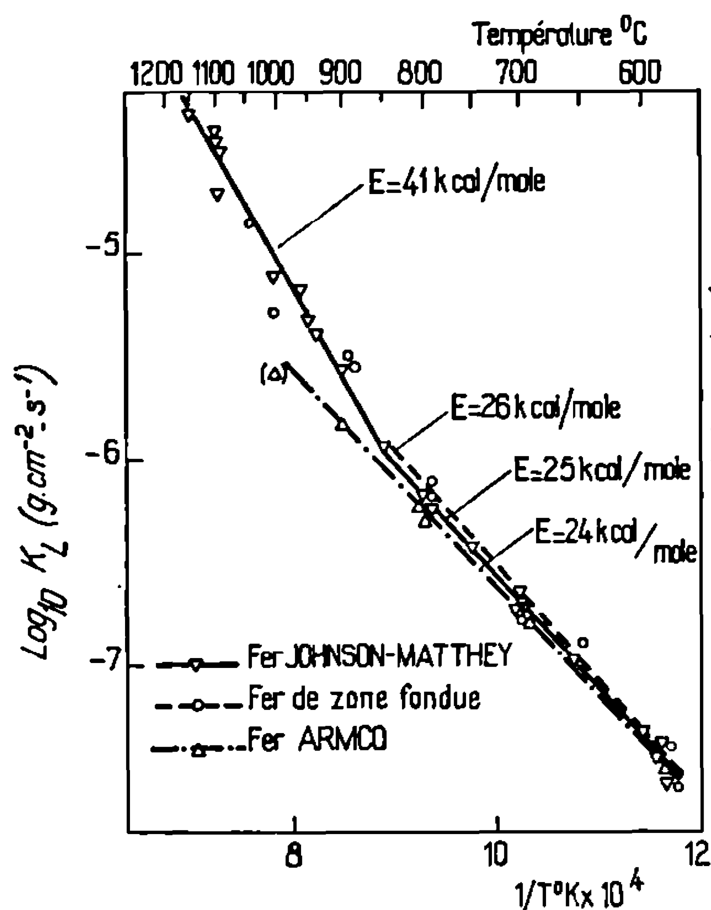


Fig. 3.

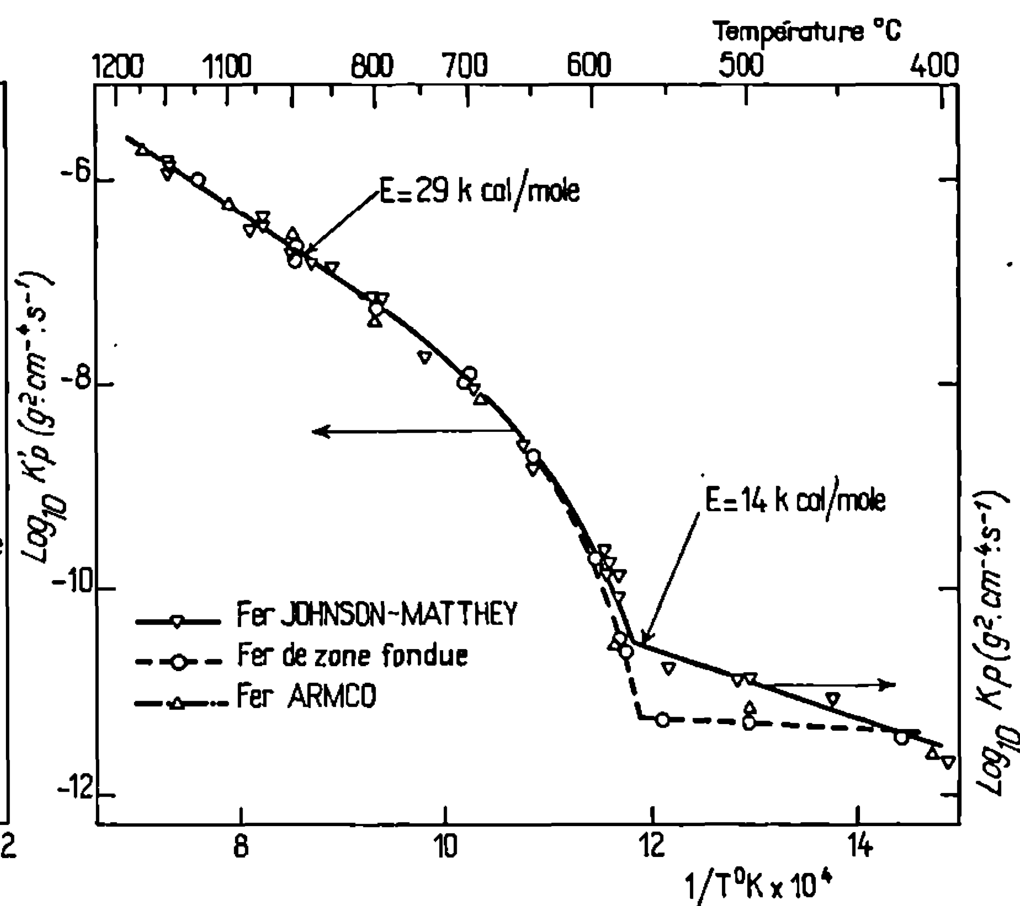


Fig. 4.

Par ailleurs, l'examen de la figure 4 montre que la situation n'est pas aussi simple pour le processus d'oxydation parabolique. Nous distinguerons, sur les courbes d'Arrhénius correspondantes (pratiquement confondues pour les trois qualités de fer au-dessus de 570°C), trois tronçons principaux :

— le premier tronçon correspond à l'intervalle 400-570°C. Dans le cas du fer Johnson-Matthey, il se réduit à un segment de droite dont la pente montre que le processus de réaction (conduisant à la magnétite) peut être caractérisé par une énergie d'activation de 14 ± 3 kcal/mole. Pour les deux autres qualités de fer, ces tronçons sont moins bien définis, car les résultats correspondants présentent une plus grande dispersion;

— le deuxième tronçon est relatif à l'intervalle 570-800°C. Comme dans le cas de l'oxydation du fer dans l'air et l'oxygène ([2]), sa courbure très prononcée, surtout au voisinage de 570°C, doit être attribuée au fait que, dans ces conditions, le protoxyde de fer est la phase prédominante dans la pellicule et que son domaine de stabilité se termine à 570°C en pointe de fuseau;

— le troisième tronçon, qui correspond à l'intervalle 800-1150°C, se réduit à un segment de droite; le processus d'oxydation y est caractérisé, quelle que soit la qualité de fer mise en œuvre, par une énergie d'activation trouvée égale à 29 $\pm$ 3 kcal/mole. Nos essais ne nous ont donc pas permis de mettre en évidence une quelconque anomalie de la vitesse d'oxydation parabolique au point de transformation $Fe\alpha \rightleftharpoons Fe\gamma$, alors que, dans le cas de l'oxydation linéaire, la loi de variation de la vitesse avec la température était nettement modifiée lors de ce changement de phase.

Par ailleurs, si on compare, au-dessus de 600°C, cette courbe d'Arrhénius avec celle relative à l'oxydation du fer dans l'air ou l'oxygène ([2]), on s'aperçoit qu'elles sont pratiquement confondues jusqu'à 900°C et que la première se situe au-dessous de la seconde dans l'intervalle 900-1150°C. Ce fait pouvait être prévu dès lors que, comme nous l'avons déjà signalé, la pellicule formée sous atmosphère d'anhydride carbonique ne comporte de couche externe de magnétite quasiment continue que jusqu'à 900°C.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction, nous nous limiterons au cas de l'intervalle 570-1150°C, où ce mécanisme est le plus sûr. Au cours de la phase linéaire de l'oxydation, l'étape limitante doit être la chimisorption. Reste encore à préciser si le processus le plus lent est la dissociation des molécules d'anhydride carbonique, qui exige 67 kcal/mole, ou bien l'incorporation de l'oxygène chimisorbé dans le réseau de la wüstite conformément à la réaction :



$$(4) \qquad O^{=}_{(ads)} \rightleftharpoons FeO + Fe^{2+}_{\square},$$

et dont l'énergie d'activation se confond, par conséquent, avec celle caractérisant la diffusion des lacunes $Fe^{2+}_{\square}$ au voisinage d'un ion oxygène adsorbé, qui est voisine de 30 kcal/mole d'après Himmel ([3]) et Lacombe ([4]). L'énergie d'activation relative à la constante d'oxydation linéaire K_L dans l'intervalle 570-900°C différant également peu de 30 kcal/mole, il en découle que l'étape limitante doit être, dans ce cas, l'incorporation de l'oxygène dans le réseau de la wüstite. Cette même énergie d'activation de 30 kcal/mole caractérise également, aux erreurs d'expérience près, la phase parabolique de l'oxydation au-dessus de 800°C, pour laquelle l'étape limitante est, par conséquent, la diffusion de l'ion fer (par l'intermédiaire des lacunes $Fe^{2+}_{\square}$) dans le réseau de la wüstite.

Les conclusions précédentes, ainsi que les valeurs des énergies d'activation relatives aux divers processus d'oxydation sont en assez bon accord avec celles de Smeltzer ([5]) qui n'a d'ailleurs exploré que l'intervalle 600-1100°C. Cependant, nos valeurs des constantes linéaires et para-

boliques entre 600 et 900°C sont deux à trois fois supérieures à celles trouvées par cet auteur, pour une raison non encore élucidée.

(*) Séance du 20 avril 1970.
(1) J. PAÏDASSI et M. HOOGEWYS, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1229.
(2) J. PAÏDASSI, Monographie sur l'oxydation du fer dans *Oxydation des Métaux*, publié sous la direction de J. Bénard, II, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 13-116.
(3) L. HIMMEL, R. F. MEHL et C. E. BIRCHENALL, *Trans. A. I. M. E.*, 197, 1953, p. 827.
(4) P. DESMARESCAUX et P. LACOMBE, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 60, 1963, p. 899.
(5) W. W. SMELTZER, *Acta Met.*, 6, 1960, p. 377.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Section d'Étude de la Corrosion
par Métaux Liquides et Gaz,
B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Perte de masse de la cellulose sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet de longueur d'onde inférieure à* $\lambda = 3\,000$ Å. Note (*) de MM. **Jean-François Le Nest** et **Jacques Silvy**, présentée par M. Georges Champetier.

La perte de masse de la cellulose sous l'effet de la pyrolyse a fait l'objet de plusieurs Communications, par contre il ne semble pas qu'elle ait été étudiée au cours de la photodégradation.

Dans le présent travail, nous indiquons les observations faites au cours de la photodégradation d'un papier pure cellulose régénérée (fibre « BX ») irradié dans un appareil « Xénotest » 150 utilisé pour les essais de vieillissement accéléré du papier. La source lumineuse est une lampe au xénon



Fig. 1.

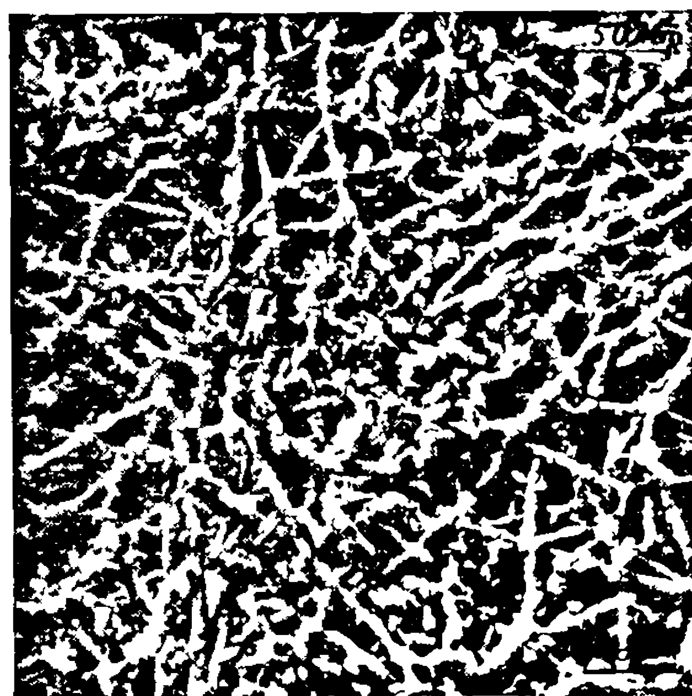


Fig. 2.

Fig. 1. — Micrographie de papier pure cellulose régénérée avant son irradiation (G × 150).

Fig. 2. — Micrographie de papier pure cellulose régénérée après son irradiation (G × 150).

de 1600 W et dont les limites spectrales de l'émission sont 2 300 Å dans l'ultraviolet moyen et 20 000 Å environ dans le proche infrarouge.

L'effet du rayonnement compris entre 2 300 et 3 000 Å suffit à entraîner une disparition totale de l'échantillon si la durée de l'exposition est suffisante : 300 h par exemple, pour une éprouvette de papier de 75 mg exposée à l'air libre. Par contre, nous n'avons pas observé de perte de masse sous l'effet des rayonnements qui ne comportaient pas l'intervalle spectral de longueur d'onde inférieure à $\lambda = 3\,000$ Å.

Les micrographies (*fig.* 1, 2 et 3) des papiers exposés au rayonnement total de l'arc au xénon pendant 60 h montrent une érosion superficielle

qui affecte en premier lieu les fractions fines des fibres. Des ruptures transversales apparaissent périodiquement sur les fibres ainsi que de curieux bourgeonnements localisés à leur surface (*fig.* 3).

Nous avons contrôlé que la perte de masse de la cellulose correspond à la formation d'une quantité égale de gaz, en irradiant sous vide un

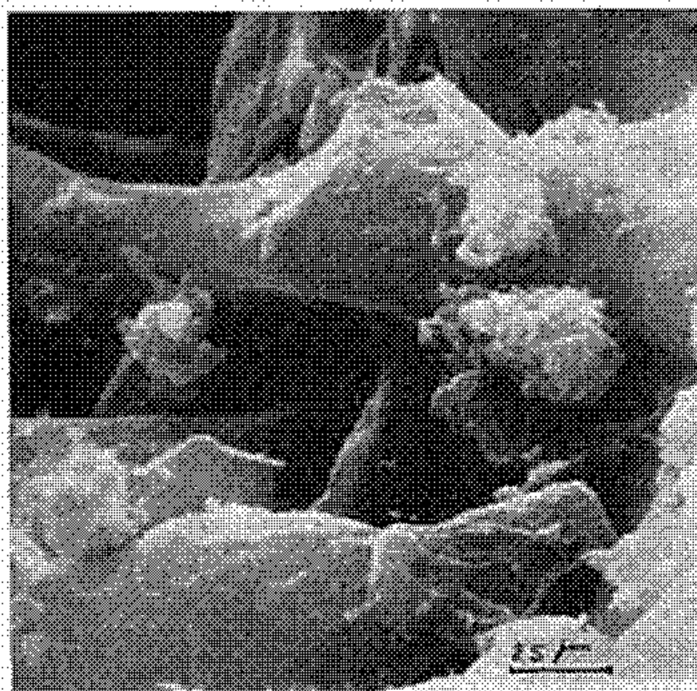


Fig. 3. — Micrographie de papier pure cellulose régénérée après son irradiation (G × 3 000).

échantillon dans un tube scellé en quartz. L'analyse des gaz par spectrométrie de masse conduit aux résultats consignés dans le tableau.

TABLEAU.

Analyse par spectrométrie de masse des gaz formés au cours de l'exposition au rayonnement total de l'arc au xénon, de papier pure cellulose régénérée.

(Durée : 300 h; perte de masse de la cellulose : 15 %; échantillon en tube scellé sous vide.)

Nature des gaz.....	CO_2.	H_2.	CO.	CH_4.	C_2H_6.	C_2H_4.	Composés plus lourds.
Proportion (vol. %).....	35,3	34,6	20,8	6,0	2,3	0,7	0,3

Il est intéressant de noter la proportion élevée d'hydrocarbures dans le mélange gazeux : 9,3 %.

La perte de masse est une fonction linéaire de la durée d'irradiation. Nous écrivons

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \mathrm{K}t, \qquad (1)$$

m_0 étant la masse initiale, t la durée. La constante de vitesse K croît avec

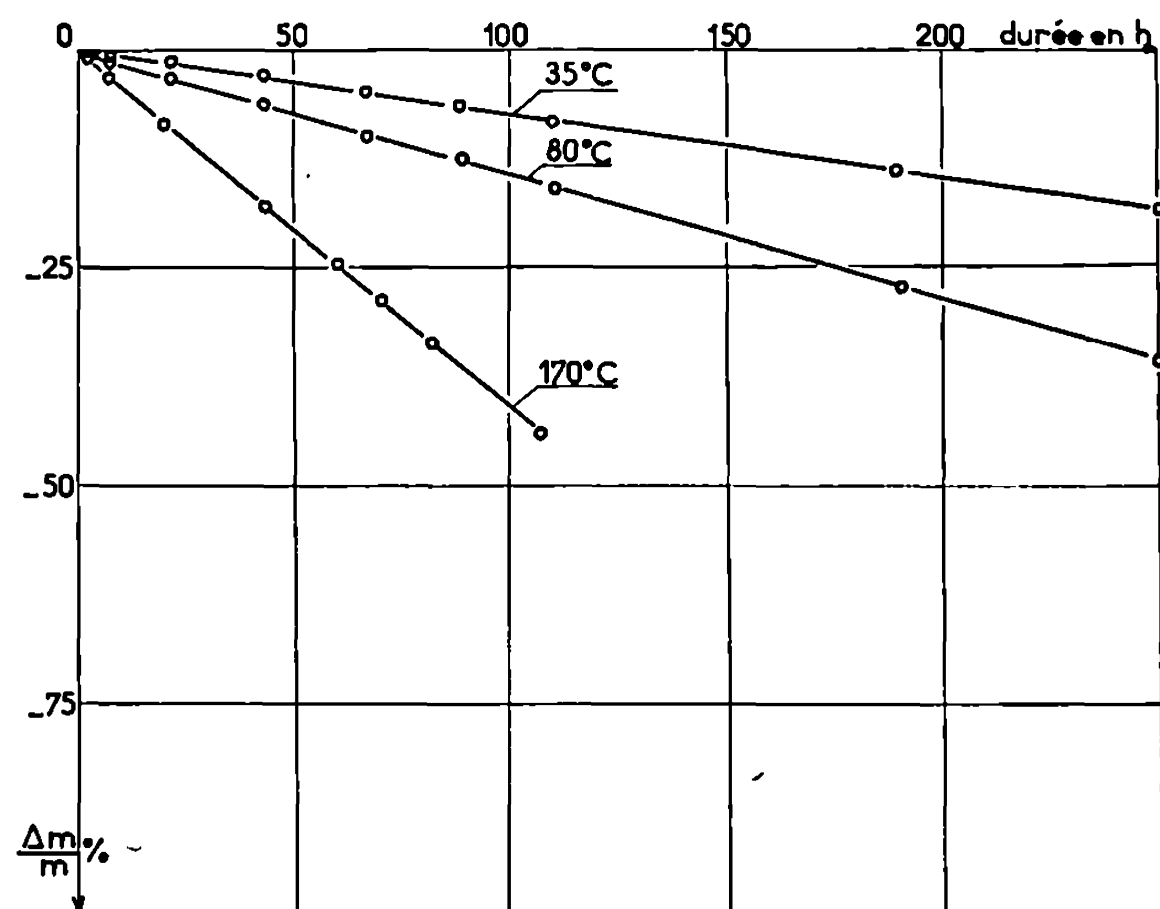


Fig. 4. — Perte de masse en fonction de la durée d'irradiation pour un papier pure cellulose régénérée exposé au rayonnement total de l'arc au xénon à différentes températures (appareil « Xénotest » 150).

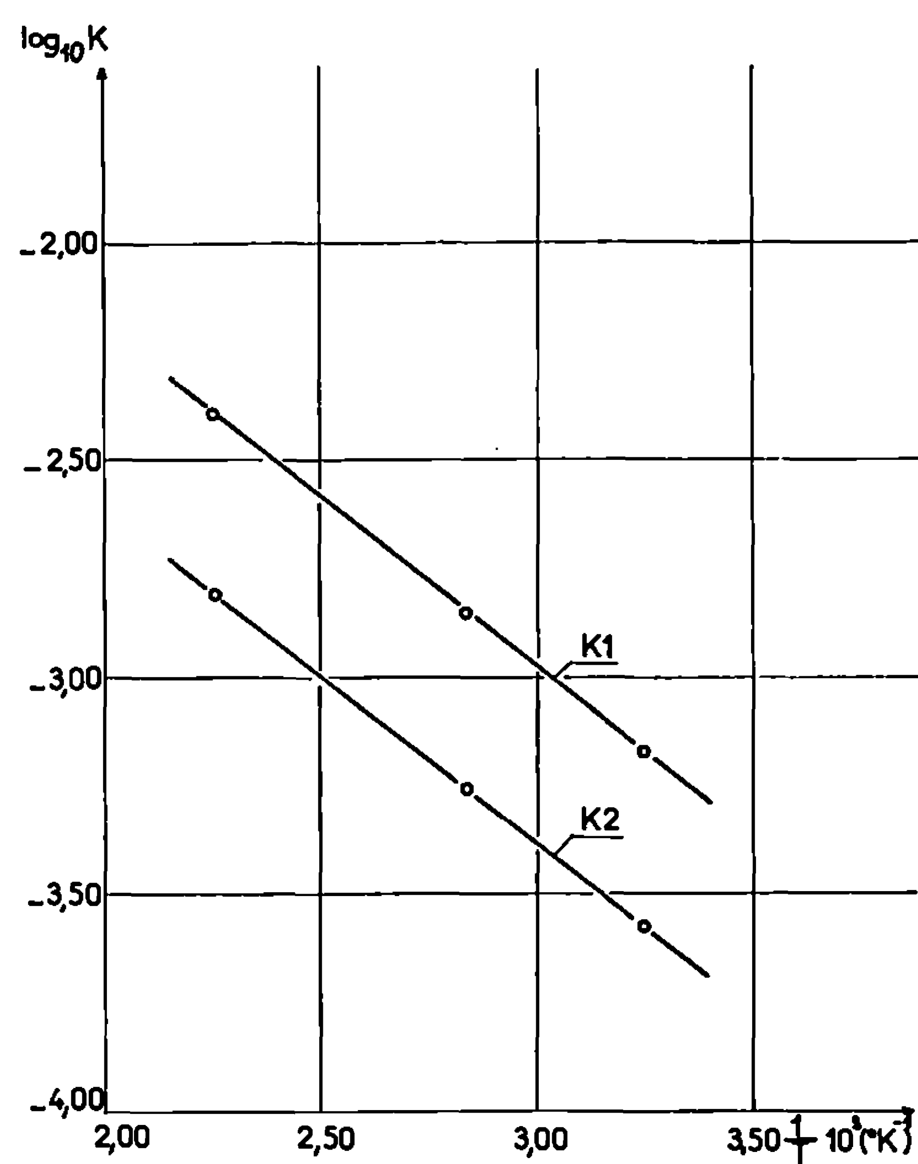


Fig. 5. — Détermination de l'énergie d'activation E pour une exposition au rayonnement total de l'arc au xénon, d'un papier pure cellulose régénérée. Tracé de la courbe $\log_{10} K$ en fonction de $1/T$:

K_1 : perte de masse de l'échantillon;
K_2 : variation de l'épaisseur de l'échantillon.

la température. Trois températures de réaction sont envisagées sur la figure 4 : 170, 80 et 35°C. Cette constante K se présente sous la forme

$$K = A e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad (2)$$

A une constante, T la température exprimée en degrés Kelvin, R la constante des gaz parfaits, E l'énergie d'activation.

La détermination de E a été effectuée en utilisant les variations de la masse ainsi que celles de l'épaisseur de l'échantillon sur des éprouvettes de papier de 59 μm d'épaisseur et de masse au mètre carré : 30 g (*fig.* 5). Ces données conduisent à la même valeur pour l'énergie d'activation soit

$$E = 3,7 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

Au vu de ces résultats, on doit se demander si ces radiations ultraviolettes qui existent dans le spectre solaire avec une forte intensité en dehors de l'atmosphère, auraient les mêmes effets, et quel rôle elles ont joué sur les matériaux cellulosiques au cours de la formation de notre écran naturel. Nous poursuivons cette étude dans d'autres intervalles spectraux et notamment celui du rayonnement global de la lumière du jour.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(*Laboratoire de Physique*
de l'École Française de Papeterie,
44, avenue Félix-Viallet,
38-Grenoble, Isère.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la conformation des glyoxal-osazones.* Note (*)
de MM. **Claude Pigenet**, **Jonathan M. Kliegman** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Paul Laffitte.

Un examen des moments électriques, en solution benzénique (*b*) ou dioxannique (*d*), de la N-diméthyl formaldéhyde-hydrazone, des glyoxal-osazone et N,N-tétraméthyl glyoxal-osazone [1,99 (*b*), 1,88((*d*) et 1,46 (*b*) D] a permis de préciser la configuration stéréoisomère et la conformation des osazones citées.

Afin de préciser la configuration et la conformation des molécules de glyoxal-osazone et de N,N-tétraméthyl glyoxal-osazone, nous avons déterminé, en solution benzénique ou dioxannique à 25°C, les moments électriques des composés indiqués dans le tableau I où, pour les besoins de la comparaison, ont été insérés divers nombres empruntés à la bibliographie.

Tableau I.

Composé.	μ ([a]).
$H_2N—N=CMe_2$	2,22 ([1])
$Me_2N—N=CH_2$	1,99
$H_2N'—N'=C'H—C''H=N''—N''H_2$	1,88 ([b])
p-$H_2N—C_6H_4—NH_2$	1,58 ou 1,72 ([c])
p-$H_2N—C_6H_4—C_6H_4—NH_2$	1,60 ([2])
$Me_2N'—N'=C'H—C''H=N''—N''Me_2$	1,46
$Et_2N—C≡C—NEt_2$	1,46 ([3])
p-$Me_2N—C_6H_4—NMe_2$	1,08 ([2])
p-$Me_2N—C_6H_4—C_6H_4—NMe_2$	1,21 ([2])

([a]) Exprimés en unités debye (1 D = 10^{-18} C. G. S. é. s.), et en supposant $P_E + P_A = R_D$ (mesurée).

([b]) Dans le dioxanne, ce composé étant trop peu soluble dans le benzène.

([c]) Dans le benzène et le dioxanne, respectivement [litt. : μ (benzène) = 1,60 D ([2])].

1. Quatre stéréoisomères, caractérisés par la forme (**E** ou **Z**) de leurs chaînes $N'—N'=C'—C''$ et $N''—N''=C''—C'$, sont théoriquement possibles pour les glyoxal-osazones $R'_2N'—N'=C'H—C''H=N''—N''R''_2$ (*fig.* 1).

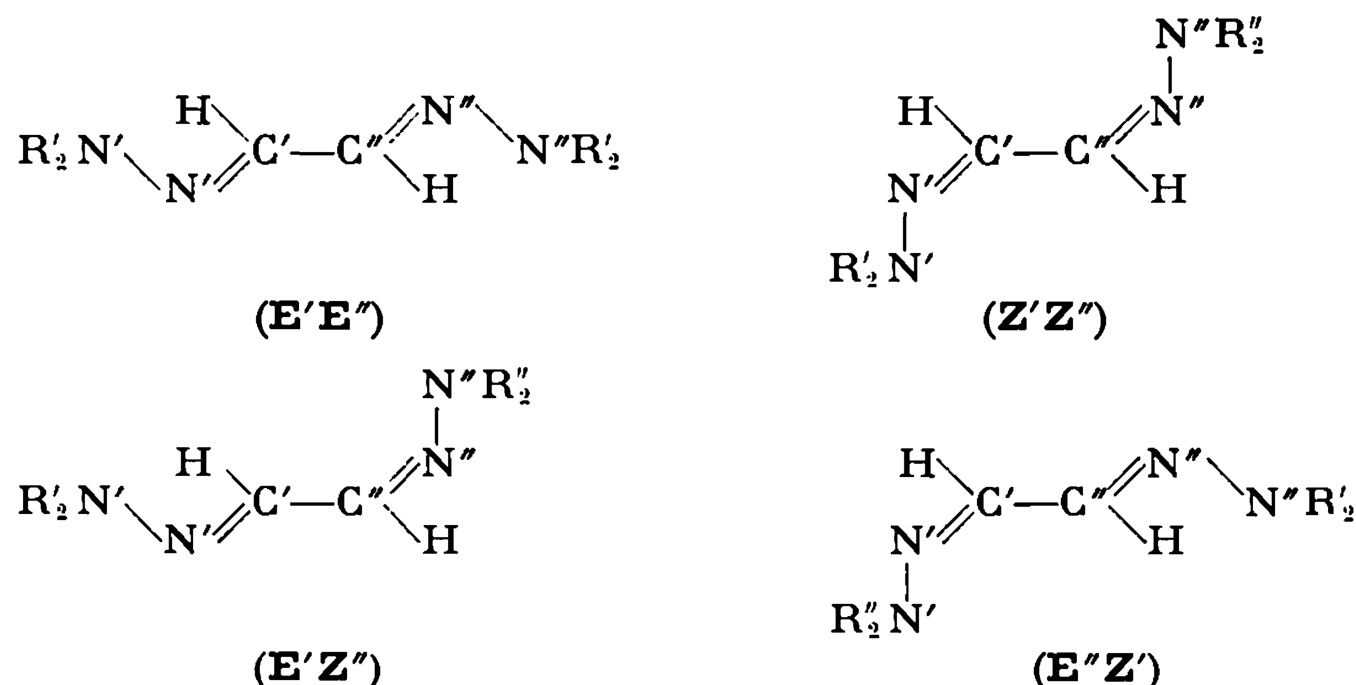
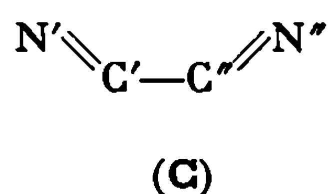
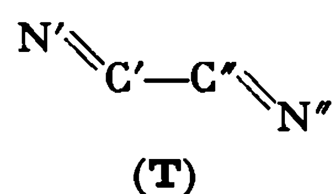


Fig. 1.

Chacun de ces stéréoisomères peut, en principe exister, sous deux conformations principales *s-cis* (**C**) et *s-trans* (**T**), définies par la forme de leur chaîne N′=C′—C″=N″ :



(**C**)



(**T**)

Si l'on admet que, par analogie avec l'aniline et la N-diméthylaniline [*cf.* ([4])], les pyramides $R'_2N'N'$ et $R''_2N''N''$ ne sont pas aplaties, les conformations **C** et **T** de chacun des stéréoisomères **E′E″**, **Z′Z″** et **E′Z″** (identique à **E″Z′** si R′= R″) sont partagées en deux sous-conformations (constellations), **αα** et **αβ**, caractérisées par la situation mutuelle des bissectrices N′*b*′ et N″*b*″ des angles RN′R et RN″R qui, toutes deux situées dans des plans perpendiculaires au plan (N′C′—C″N″) (afin que la conjugaison des groupes amino avec les doubles liaisons adjacentes, N′=C′ et N″=C″, soit maximale), peuvent se trouver du même côté ou de part et d'autre du plan (N′C′—C″N″).

2. Les moments mésomères (*m*) des hydrazones $H_2N—N=CMe_2$ et $Me_2N—N=CH_2$ (**1** et **2**) ont été obtenus en posant les équations vectorielles :

$$\mu(\mathbf{1}) = \mu(\mathrm{MeN=CH_2}) + \mu(\mathrm{Me_3N}) + (0,5).\mathbf{x} + \mathbf{m}(\mathbf{1}),$$

$$\mu(\mathbf{2}) = \mu(\mathrm{MeN=CH_2}) + \mu(\mathrm{Me_3N}) + [2\times(0,4).\cos 54^\circ,5].\mathbf{b} + \mathbf{m}(\mathbf{2}),$$

où $\mu(\mathrm{MeN=CH_2}) = 1,53$ D ([2]) (incliné à 30° sur la liaison C=N), $\mu(\mathrm{Me_3N}) = 0,86$ D ([2]), **b** et **x** sont des vecteurs unitaires portés, respectivement, par la bissectrice de l'angle HNH et par l'axe C=N; et où

$$0,4\ \mathrm{D} = \mu(\mathrm{H—N}) — \mu(\mathrm{Me—N}) \text{ et } (0,5).\mathbf{x} = \mu[\mathrm{Me_2C=N}(i\text{-}\mathrm{Pr})] — \mu(\mathrm{H_2C=NMe})\ ([3]).$$

Admettant le vecteur **m** dirigé suivant la droite (N...C), et l'azote de l'amino sp_3, on calcule : $m(\mathbf{1}) = 2,0$ D, $m(\mathbf{2}) = 2,4$ D [si on avait supposé l'azote de l'amino sp_2 on aurait trouvé : $m(\mathbf{1}) = m(\mathbf{2}) = 2,3$ D] ([5]). Ces moments mésomères étant du même ordre que ceux de l'aniline (1,5 D), de la N-diméthylaniline (2,0 D) ([4]), et du N-diéthylamino-acétylène [2,5 D, déduit de son moment 1,30 D ([3])], molécules où l'azote est pyramidal, on peut supposer l'azote de l'amino non trigonal dans les hydrazones. Par la méthode de Hückel, en adoptant les paramètres $h(\ddot{\mathrm{N}}) = 1$, $h(\dot{\mathrm{N}}) = 0,4$, $k(\mathrm{C—N}) = k(\mathrm{C—C}) = 1$, on calcule $\mu_\pi(\mathrm{C=N}) = 1,15$ D; $m(\mathrm{N—C=C}) = 2,98$ D, $m(\mathrm{N—N=C}) = 3,07$ D.

3. A partir des vecteurs $\mu(\mathbf{1})$ et $\mu(\mathbf{2})$, on obtient les moments des diverses conformations des glyoxal-osazone et N, N-tétraméthyl-glyoxal-osazone inscrits dans le tableau II.

Le spectre RMN appuie pour les glyoxal-osazones la configuration **E'E''** [6], mais ne permet pas de décider entre les conformations *s-cis* (**C**) et *s-trans* (**T**). Seul le modèle **T** est acceptable : les molécules de butadiène, d'acroléine, de glyoxal (et de diacétyle) possèdent, à l'équilibre, la conformation plane *s-trans*, et la conformation *s-cis* plane pour

TABLEAU II.

	$H_2N—N=CH—CH=N—NH_2$ ($\mu = 1,88$ D).			$Me_2N—N=CH—CH=N—NMe_2$ ($\mu = 1,46$ D).		
	E'E'.	Z'Z'.	E'Z' = Z'E'.	E'E'.	Z'Z'.	E'Z' = Z'E'.
Cαα	2,6	2,5	2,9	1,8	2,4	2,7
Cαβ	1,2	0,9	1,8	0,8	1,7	2,1
C [a]	2,0	1,9	2,4	1,4	2,1	2,4
Tαα	2,3	2,3	3,0	1,6	1,6	2,9
Tαβ	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0	2,4
T [a]	1,6	1,6	2,6	1,1	1,1	2,7

[a] Pour un mélange équimolaire des formes αα et αβ.

les glyoxal-osazones **E'E''** serait rendue instable par la forte répulsion entre les paires libres des azotes voisins qui, hybridées sp_2, ont un moment propre de 3,55 D [8].

Retenant la formule **E'Z''**, et écartant pour les raisons indiquées la conformation *s-cis* (dont le moment ne serait pourtant pas éloigné du moment expérimental), les moments (pour $P_E + P_A = R_D$) des glyoxal-osazones doivent être voisins de ceux des *p*-diaminobenzène et *p*-diaminodiphényle [qui sont à peu près partagés également en formes αα et αβ [4]] ou des moments des N-tétraméthyl *p*-aminobenzène, *p*-diaminodiphényle et N-tétraéthyldiaminodiacétylène [9], ce qui est à peu près le cas. On doit donc accepter pour les glyoxal-osazones (**E'E''**) la conformation **T**.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) YU. P. KITAEV, S. A. FLEGONTOV et T. V. TROEPOL'SKAYA, *Izv. Akad. Nauk, S. S. S. R., Ser. Khim.*, 1966, p. 2088.

(2) A. L. MCCLELLAN, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.

(3) H. LUMBROSO et Mlle J. FICINI, Résultats inédits; $\mu[Me_2C=N(i\text{-}Pr)] = 1,99$ D.

(4) Mme D. MAZET, W. D. WERINGA et H. LUMBROSO, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1537.

(5) On a retenu (comme l'exige la théorie) la solution positive, dirigée de N (amino) vers le carbone β, pour *m*(**1**) [et *m*(**2**)], qui permet seule d'expliquer que le moment, 2,04 D [2], de la benzophénone-hydrazone est *inférieur* de 0,18 D à celui (2,22 D) de l'acétone-hydrazone, le moment du groupe $Ph_2C=N$ étant sans doute inférieur de 0,3 D à celui du radical $Me_2C=N$ $[\mu(Ph_2CO)—\mu(Me_2CO) = 0,3$ D].

(6) J. M. KLIEGMAN et R. K. BARNES, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1859.

(7) A. A. Bothner-By et R. K. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3451; F. H. Cottee, B. P. Straughan, C. J. Timmons, W. F. Forbes et R. Shilton, *J. Chem. Soc.*, B, 1967, p. 1146; K. Kuchitsu, T. Fukuyama et Y. Morino, *J. Mol. Structure*, 1, 1968, p. 463; I. M. Ginzburg, N. N. Bessonova et E. S. Korbelainin, *Optics and Spectroscopy*, 5, 1969, p. 421.

(8) J. H. Gibbs, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 644.

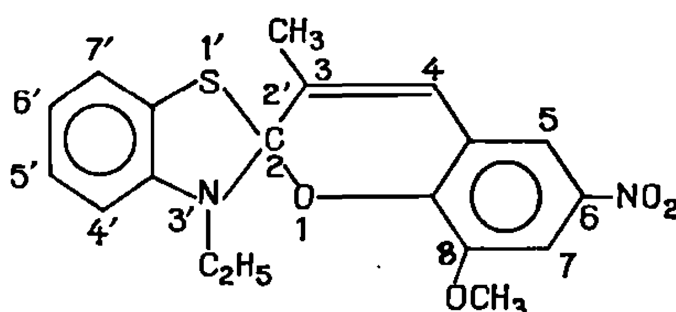
(9) $Et_2N—C{\equiv}C—N'Et_2$ existe sans doute sous une conformation orthogonale, où les bissectrices N*b* et N' *b'* seraient situées dans deux plans perpendiculaires : le moment d'une telle conformation est égal à celui d'un mélange équimoléculaire de formes αα et αβ.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-Paris, 5e
et *Research and Development Department,*
Union Carbide Corporation,
Chemicals and Plastics,
South Charleston,
West Virginia, 25303,
U. S. A.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Photochromisme de spiropyrannes benzothiazoliques à l'état solide.* Note (*) de MM. **Jacques Gervais** et **Robert Guglielmetti**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Nous avons étudié le photochromisme à l'état solide de la spiro-(méthyl-3 nitro-6 méthoxy-8 benzo 2 H (1) pyranne-2.2′ éthyl-3′ benzothiazoline] en préparant des couches minces par trois techniques différentes : l'évaporation thermique sous vide, la fusion ou le dépôt à partir de solutions. Nous avons mis en évidence un photochromisme des couches amorphes (par opposition à l'état cristallin des spiropyrannes). De plus, le chauffage des lames obtenues par évaporation thermique sous vide, a une influence positive sur les propriétés photochromes de celles-ci. Enfin, nous avons constaté l'apparition de germes de cristallisation lors du vieillissement et l'existence du phénomène de dégradation en irradiation prolongée.

Le photochromisme d'une série de spiropyrannes benzothiazoliques a été étudié en solution [(1), (2), (3)]; nous nous sommes également intéressés au photochromisme à l'état solide et avons retenu plus particulièrement le composé dont la structure est la suivante :



la spiro-[méthyl-3 nitro-6 méthoxy-8 benzo 2H (1) pyranne-2.2′ éthyl-3′ benzothiazoline] (1) qui se présente sous la forme d'une poudre cristalline jaune pâle et de point de fusion F 139°C, dépourvue de propriétés photochromes à l'état cristallisé.

Nous avons réalisé des couches minces de ce composé, en utilisant trois méthodes différentes (4).

Partie expérimentale. — 1° *Préparation des échantillons.* — *a. Évaporation thermique sous vide :* Nous avons opéré sous une pression voisine de 10^{-5} Torr avec un groupe à vide classique. Le spiropyranne (50 mg), placé dans un creuset porté à 150°C, se dépose sur une plaque de verre à température ambiante située à 20 cm du creuset. Le taux d'évaporation est d'environ 2 mg/mn. Les couches sont transparentes, de structure vitreuse et de couleur vert clair.

b. Couches obtenues par fusion : Il suffit de fondre une petite quantité de produit entre deux lames de verre planes; les couches sont transparentes, de couleur verte.

c. Couches obtenues par dépôt à partir de solutions : Ce procédé consiste à évaporer une solution du composé en contact avec un support. De bons

dépôts peuvent être obtenus à partir de solutions benzéniques (solvant apolaire); ceux-ci sont homogènes, transparents et d'aspect vitreux (contrairement aux dépôts obtenus à partir de solutions alcooliques.)

2° *Irradiation des échantillons.* — Les couches ont été soumises à différents types de rayonnement ultraviolet :

— lampe à vapeur de mercure « HP 100 », l'échantillon étant placé à 20 cm de la lampe;

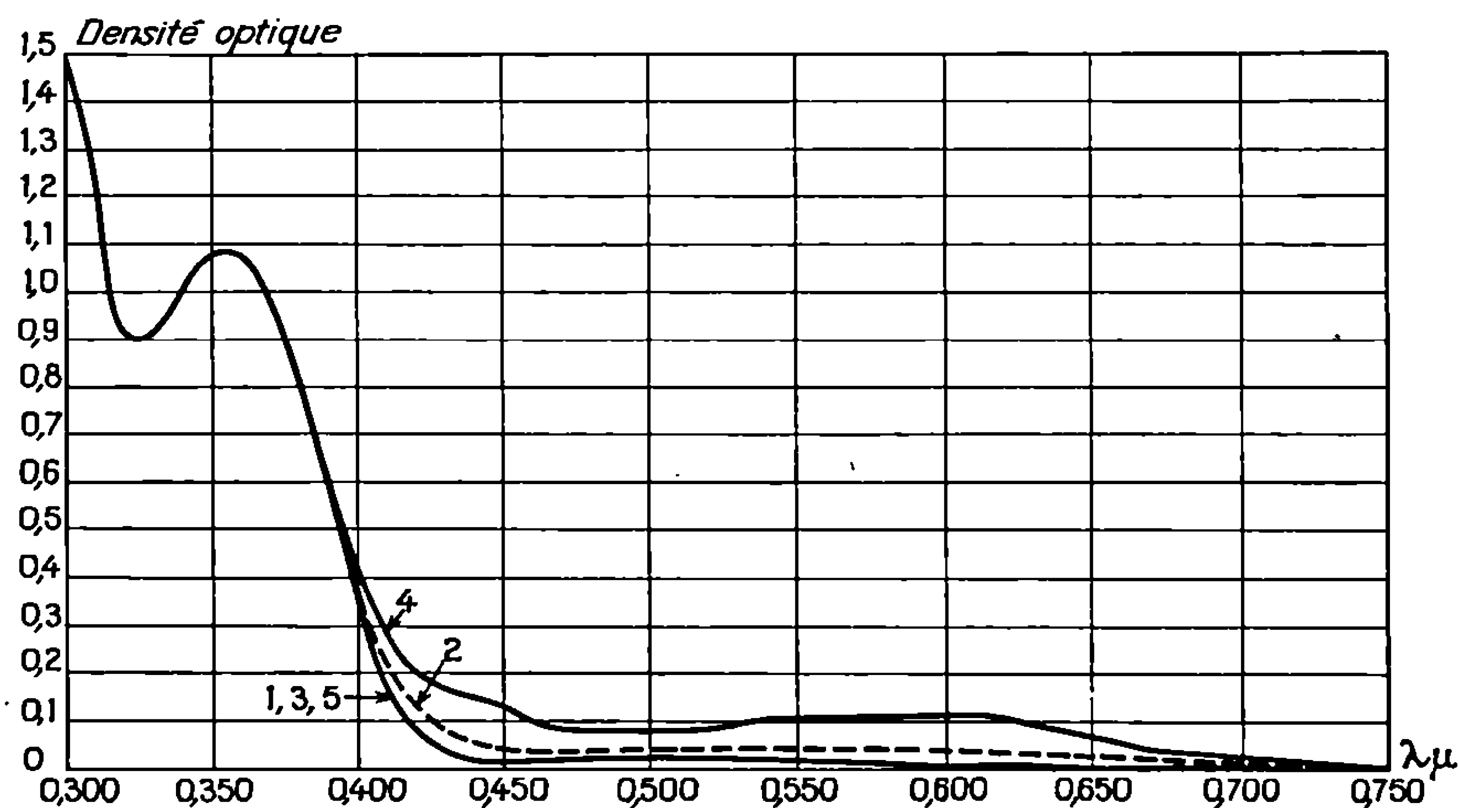


Fig. 1. — Absorption des couches obtenues par évaporation thermique sous vide.

(1) Lame sortant du groupe à vide. — (2) Après 2 mn d'exposition à 20 cm d'une lampe HP 100. — (3) Après 2 mn de chauffage à 60°C dans l'air (effacement de la forme colorée.) — (4) Après 2 mn d'exposition à 20 cm d'une lampe HP 100. — (5) Après 2 mn de chauffage à 60°C dans l'air (effacement de la forme colorée).

$\lambda_{max} = 0{,}445$ et $0{,}590\ \mu$.

— exposition solaire;

— lampe à décharge dans le xénon (0,5 J), la lame étant directement au contact de la lampe.

Résultats et discussion. — Les spectres d'absorption (ultraviolet, visible) des couches photochromes obtenues dans les trois cas et soumises à différents traitements sont reproduits sur les figures 1 à 3 (*cf.* légendes).

Les couches obtenues par évaporation thermique sont peu photochromes lorsqu'elles sortent du groupe à vide, leurs propriétés photochromes sont exaltées après un chauffage dans l'air ou à 10^{-5} Torr entre 60 et 80°C, pendant 2 mn environ.

Les couches obtenues par fusion sont photochromes sans traitement thermique préalable, de même celles obtenues par dépôt à partir de solutions benzéniques.

— *Nous avons observé dans tous les cas, que la réaction photochrome était réversible* et que le retour à l'état initial était activé par effet thermique.

Il est très long à température ambiante; néanmoins, il semble plus rapide dans le troisième cas, ce qui est peut-être dû à des traces de solvant inclus dans le dépôt.

— *Nous avons montré* que les cristaux spiropyranniques n'étaient pas photochromes, tandis que les couches minces (où le composé est à l'état vitreux) l'étaient : le mode d'agrégation des molécules doit jouer un rôle important dans la manifestation des propriétés photochromes.

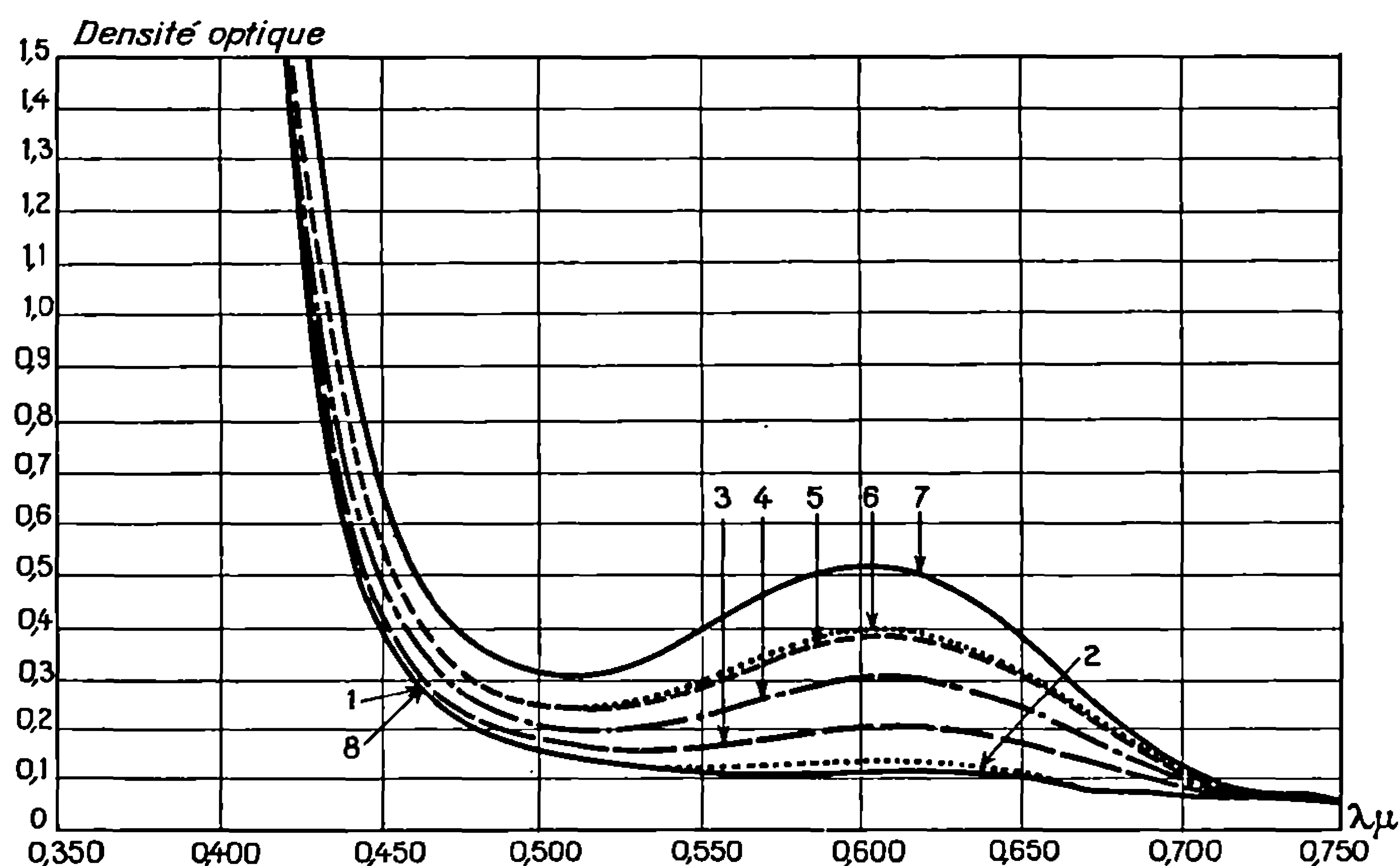


Fig. 2. — Absorption des couches obtenues par fusion.

(1) Couche n'ayant subi aucune irradiation. — (2) Couche irradiée par 1 éclair de flash électronique. — (3) Couche irradiée par 5 éclairs. — (4) Couche irradiée par 15 éclairs. — (5) Couche irradiée par 30 éclairs. — (6) Couche précédente ayant subi un chauffage à 60°C (effacement de la forme colorée). — (7) Après chauffage à 60°C (effacement de la forme colorée), exposition devant la lampe HP 100 pendant 2 mn. — (8) Après chauffage à 60°C (effacement de la forme colorée), retour à la forme initiale (spectre 1).

λ_{max} = 0,600 à 0,610 μ.

— *Nous avons mis en évidence l'influence d'un chauffage préalable* pour les lames obtenues par évaporation thermique sous vide.

— Enfin les lames photochromes obtenues par les divers procédés possèdent les défauts suivants :

a. Dans les jours qui suivent leur préparation, la structure des couches évolue : il apparaît de petites taches opaques qui présentent toutes le même aspect : un centre à partir duquel se développent des ramifications cristallines, ces cristallisations ne sont pas photochromes.

b. Après une longue exposition à un rayonnement intense (rayonnement solaire), il n'est plus possible de ramener une lame photochrome à sa couleur initiale par chauffage, la lame prend une coloration rouille irré-

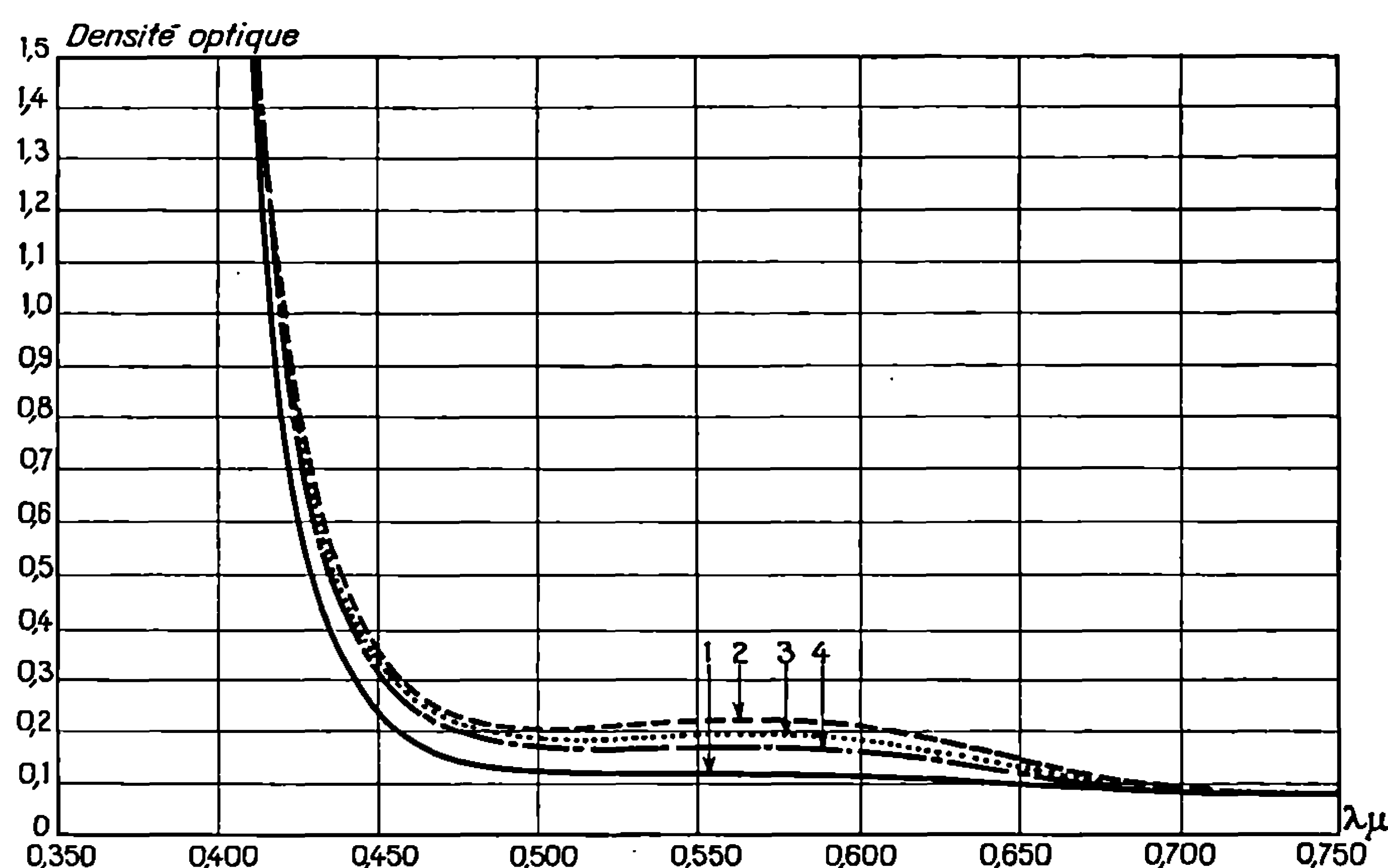


Fig. 3. — Absorption des couches obtenues par dépôt à partir de solutions benzéniques.

(1) Couche brute. — (2) Couche exposée à la lampe HP 100 pendant 2 mn. — (3) Traitement précédent suivi d'un séjour de 5 mn à l'obscurité. — (4) Même traitement suivi d'un séjour de 10 mn à l'obscurité.

$\lambda_{max} = 0,565\ \mu$.

versible, il s'agit probablement d'une dégradation du composé due à l'oxydation.

Le maximum d'absorption visible se situe aux environs de 0,600 μ, ce qui correspond approximativement à l'absorption du composé en solution toluénique ([3]).

— Nos résultats et nos observations semblent en assez bon accord avec ceux publiés récemment pour la série indolinique ([5]).

(*) Séance du 15 juin 1970.

([1]) R. Guglielmetti et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2824.

([2]) R. Guglielmetti, *Thèse Sciences*, Marseille, 1967.

([3]) R. Guglielmetti, M. Mosse, J. C. Metras et J. Metzger, *J. Chim. Phys.*, 65, (3), 1968, p. 454.

([4]) J. Gervais, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Marseille, 12 décembre 1968.

([5]) H. Kobayashi, I. Shimizu, M. Nakazawa, H. Kokado et E. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 1969, p. 273.

(Laboratoire de Photoélectricité
et Laboratoire de Chimie organique A,
Faculté des Sciences
de Marseille-Saint-Jérôme,
13-Marseille, 13e,
Bouches-du-Rhône.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Mise en évidence de radicaux libres dans les réactions d'oxydation et de combustion des hydrocarbures en phase gazeuse par résonance paramagnétique électronique.* Note (*) de MM. **Michel Carlier** et **Louis-René Sochet**, présentée par M. Paul Laffitte.

Étude grâce à un dispositif approprié des spectres de résonance paramagnétique électronique de radicaux piégés sur un doigt froid (77°K) provenant de réactions d'oxydation et de combustion d'hydrocarbure en phase gazeuse. Les spectres asymétriques caractérisés par un facteur g anisotrope sont attribués aux radicaux $HO_2^{\bullet}$ et $RO_2^{\bullet}$.

Les réactions d'oxydation et de combustion des hydrocarbures en phase gazeuse sont des réactions en chaînes ramifiées mettant en jeu des radicaux libres qui conditionnent l'évolution et la cinétique de la réaction et qui sont les précurseurs des produits formés. La connaissance de la nature de ces espèces, ainsi que de leur concentration en cours de réaction permet donc d'atteindre le mécanisme intime de la transformation.

A la différence de la spectroscopie de masse, la résonance paramagnétique électronique est sélective. Toutefois, en phase gazeuse la nécessité de travailler à la fois à basse pression et dans des zones de concentration notable en centres paramagnétiques a réduit le champ d'application. Si de nombreuses études ont été réalisées sur des flammes stabilisées à basse pression dans la zone d'explosion en péninsule ([1]), seulement quelques rares et récentes publications sont relatives à l'étude dans des conditions particulières des réactions lentes d'oxydation où les radicaux sont piégés sur une paroi froide ([2]).

Nous présentons ici quelques résultats obtenus à l'aide d'un dispositif approprié permettant d'opérer dans des conditions paramétriques quelconques.

1. Dispositif expérimental. — La partie intéressante du dispositif (*fig.* 1 *a*) comprend le réacteur placé dans un four électrique et un compartiment basse pression (10^{-3} Torr) formé d'un tube en quartz qui communique avec le réacteur par une microfuite de 20 à 100 μ et d'un dewar muni d'un doigt froid en quartz pouvant contenir de l'azote liquide. Le tube de quartz est placé dans une cavité double rectangulaire « V 4532 » d'un spectromètre « Varian V 4502 » (échantillon de référence : $g = 2{,}0028$).

Deux réacteurs ont été utilisés : l'un en « pyrex » (*fig.* 1 *b*) de 70 ml pour les réactions lentes, l'autre en quartz (*fig.* 1 *c*) de 30 ml, mieux adapté que le premier, grâce à sa symétrie de résolution, pour stabiliser des flammes froides. L'évolution de la réaction est suivie par l'élévation de température et la consommation de l'oxygène.

Sans azote liquide dans le dewar aucun spectre n'est observé. Dès que l'on remplit le dewar d'azote liquide, apparaît un signal qui croît linéairement

avec le temps de piégeage après une courte période d'induction. Si à un instant donné la réaction est arrêtée en envoyant dans le réacteur un rapide courant d'azote, le spectre n'évolue plus et de ce fait est plus facilement exploitable.

2. Résultats. — Les radicaux formés dans les réactions d'oxydation peuvent être classés en trois catégories, les radicaux alcoyle R$^\cdot$, alcoxy RO$^\cdot$ et peroxyle $RO_2^\cdot$ auxquels il convient d'ajouter les radicaux hydroxyle OH$^\cdot$

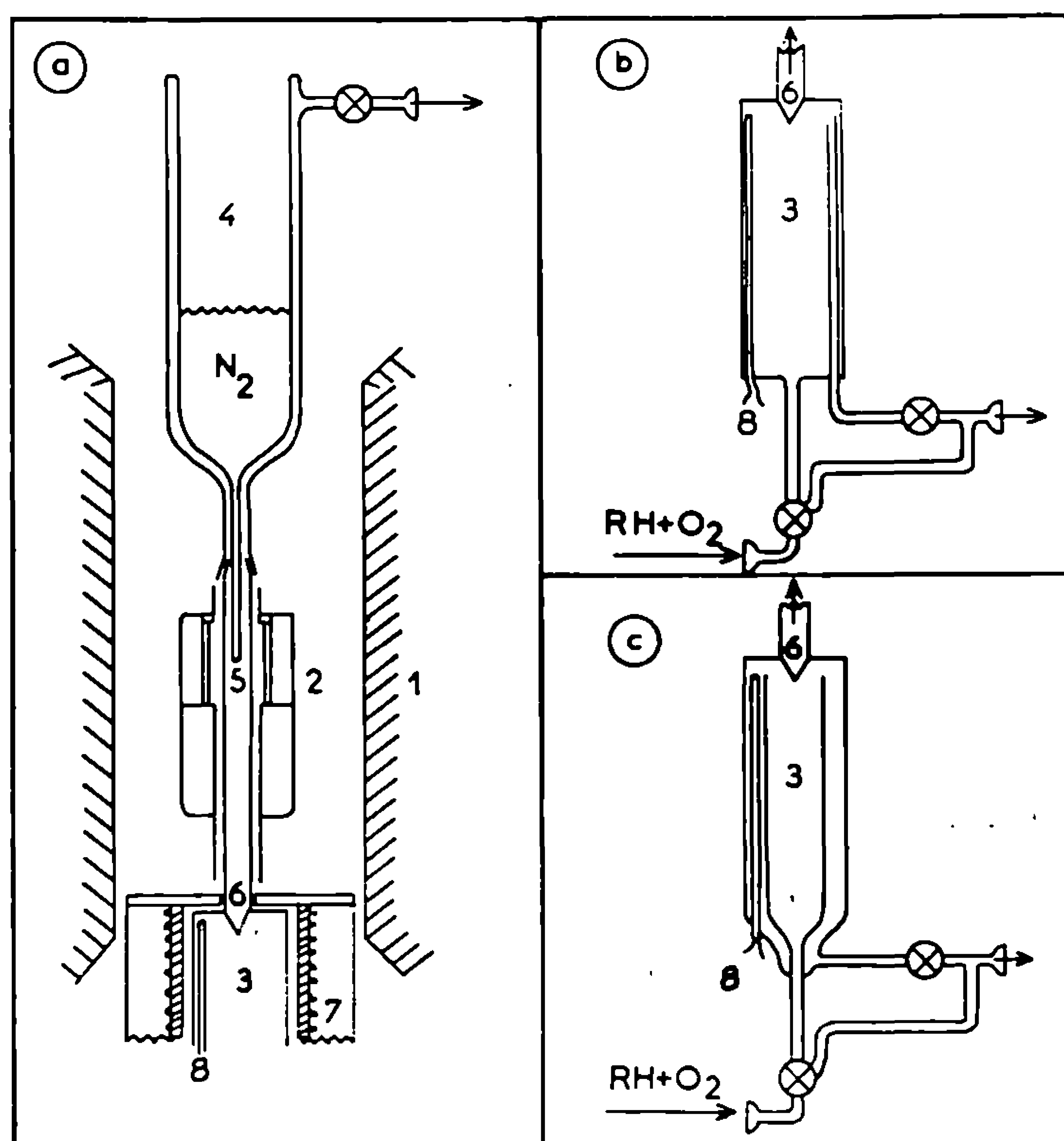


Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental.

1 : électroaimant; 2 : cavité; 3 : réacteur; 4 : dewar N_2 liquide; 5 : doigt froid; 6 : microfuite; 7 : four; 8 : thermocouple.

et hydroperoxyle $HO_2^\cdot$. Toutes ces espèces ne sont pas en concentrations identiques et sont plus ou moins stables. On ne pourra donc observer que les spectres des radicaux qui ont une durée de vie notable et qui sont susceptibles après un certain temps de vol d'être piégés sur le doigt froid (77°K) dans la matrice des réactifs et des produits de la réaction. Un autre problème se pose : les radicaux peroxyle dont on observe le spectre sont-ils formés au sein du réacteur, sur la matrice ou à son voisinage par réaction des radicaux alcoyle avec l'oxygène?

Cette dernière hypothèse n'est pas complètement à exclure. Toutefois nous attribuons l'un des spectres obtenus à $HO_2^\cdot$ (*fig.* 2 *a*) qui proviendrait

selon cette hypothèse d'atomes H, dont l'existence ne paraît pas fondée dans nos conditions expérimentales ($\theta = 350°C$) et qui d'ailleurs ne sont pas piégés à 77°K ([1b]). Il semblerait donc que les radicaux peroxyle aient une durée de vie suffisante pour être piégés préférentiellement dans nos conditions. Connaissant l'importance que l'on attribue aux radicaux peroxyle dans les réactions d'oxydation et de combustion des hydrocarbures, cette méthode d'investigation apparaît particulièrement intéressante.

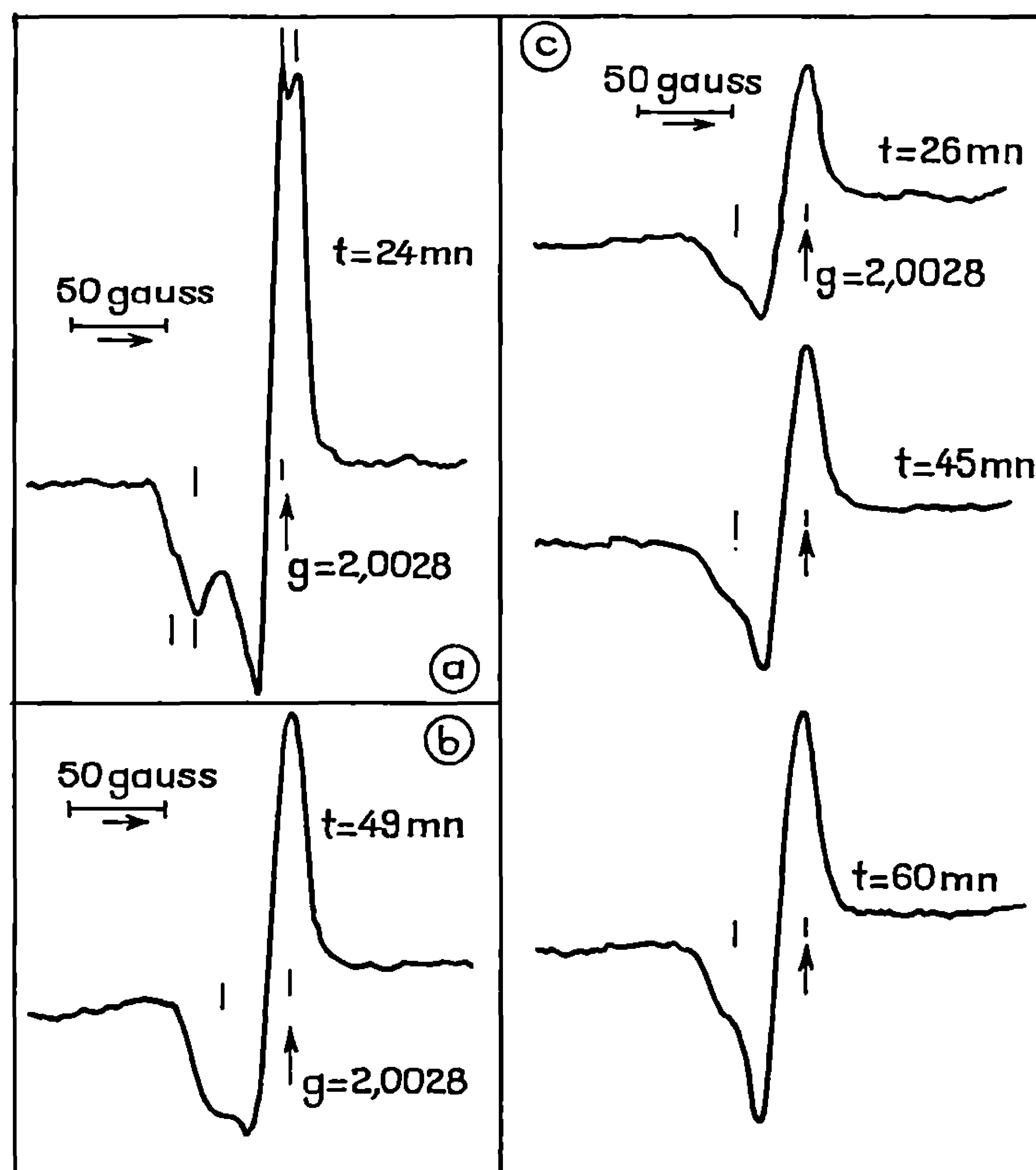


Fig. 2. — Spectres R. P. E. observés dans l'oxydation des hydrocarbures en phase gazeuse.

(*a*) Propane-oxygène : $C_{C_3H_8} = 56$ %; T = 350°C; *d* = 40 cm³/mn (réacteur 1-*c*).
(*b*) Méthane-oxygène : $C_{CH_4} = 68$ %; T = 523°C; *d* = 31 cm³/mn (réacteur 1-*b*).
(*c*) Évolution du spectre en fonction du temps de piégeage *t*. Propane-oxygène : $C_{C_3H_8} = 59$ %; T = 311°C; *d* = 20 cm³/mn (réacteur 1-*b*).

Sur la figure 2 sont représentés quelques spectres obtenus dans le cas du propane et du méthane. Ils sont caractérisés par un singulet asymétrique plus ou moins bien résolu, caractéristique des radicaux peroxyle [([3]), ([4])] avec un facteur g anisotrope pour lequel on peut définir deux valeurs $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ ainsi qu'une valeur moyenne $\bar{g} = 2(g_{\perp} + g_{\parallel})/3$.

Le spectre le mieux résolu est celui représenté sur la figure 2 *a*. Il pourrait correspondre à des radicaux formés dans une flamme froide stabilisée. Sur

ce spectre apparaît une structure hyperfine que nous ne retrouvons pas sur les autres. Nous attribuons ce spectre au radical $HO_2^{\bullet}$ dont la structure hyperfine qui conduit à un dédoublement est due à l'interaction de l'électron non appareillé avec l'atome H du radical. Les paramètres mesurés sont $g_{\parallel} = 2{,}030$, $g_{\perp} = 2{,}0041$, $a_{\parallel} = 13$ Gs, $a_{\perp} = 7{,}5$ Gs. Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par des méthode spécifiques de préparation de $HO_2^{\bullet}$. Dans la méthode du cryostat rotatif (77°K) Bennett, Mile et Thomas ([4]) indiquent $g_{\parallel} = 2{,}0351$, $g_{\perp} = 2{,}0039$, $a = 11{,}5$ Gs. Par photolyse de HI, réaction avec O_2 et piégeage à 4,2°K, Adrian et coll. ([5]) donnent $g_{\parallel} = 2{,}0393$, $g_{\perp} = 2{,}0044$, $a_{\parallel} = 13{,}5$ Gs, $a_{\perp} = 8{,}6$ Gs.

Le spectre obtenu dans le cas de l'oxydation du méthane (*fig.* 2 *b*) ($g_{\parallel} = 2{,}023$, $g_{\perp} = 2{,}00$) dans une zone d'oxydation de flammes froides ([6]) tendrait à confirmer, sous réserve des remarques mentionnées précédemment, l'hypothèse de l'existence de radicaux peroxyle comme intermédiaire dans la formation du formaldéhyde,



$$CH_3^{\bullet} + O_2 \rightarrow CH_3OO^{\bullet} \rightarrow CH_2O + OH^{\bullet}.$$

En ce qui concerne l'oxydation du propane dans les conditions indiquées (*fig.* 2 *c*) et qui correspondraient à une zone de réaction lente caractérisée par une faible élévation de température ($\Delta\theta \simeq 5$°C), nous avons constaté une évolution du spectre en fonctoin du temps de piégeage, sans variation apparente des paramètres ($g_{\parallel} \simeq 2{,}024$, $g_{\perp} \simeq 2{,}0028$). Le spectre tend à devenir symétrique, ce qui n'était absolument pas le cas avec le méthane. Il faut peut-être en chercher la cause dans une évolution de la matrice.

(*) Séance du 22 juin 1970.

([1]) Nombreuses références dans : (*a*) A. B. Nalbandyan, *Usp. Khim.*, 35 (4), 1966, p. 587; (*b*) V. N. Panfilov, *Kinetika i Kataliz*, 5 (1), 1964, p. 60.

([2]) A. B. Nalbandyan et coll., *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 176 (4), 1967, p. 866 et 177 (1), 1967, p. 149; *Arm. Chim. Zh.*, 12 (4), 1969, p. 285 et 371.

([3]) M. Durup et H. Szwarc, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 494.

([4]) J. E. Bennett, B. Mile et A. Thomas, *11th Symp. (International) on Combustion*, 1967, p. 853.

([5]) F. J. Adrian, E. L. Cochran et V. A. Bowers, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 5441.

([6]) M. Lucquin et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2205 et 1968, p. 3581.

(*Laboratoire de Chimie de la Combustion,*
Faculté des Sciences de Lille,
B. P. n° 36,
59-*Lille-Gare, Nord.*)

CATALYSE. — *Étude de la désactivation d'un catalyseur silice-alumine. Mise en évidence de deux types de sites d'activités différentes.* Note (*) de M[lles] **Danielle Ballivet, Denise Barthomeuf** et M. **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

La désactivation rapide des catalyseurs silice-alumine dans l'isomérisation du *cis*-butène-2 a été étudiée. La détermination des lois qui la gouvernent a permis de calculer l'activité catalytique et les vitesses initiales d'isomérisation pour un temps de travail nul des catalyseurs. Il a été montré que la vitesse de réaction est la somme de deux termes, indépendants l'un de l'autre.

L'isomérisation du *cis*-butène-2 sur silice-alumine s'accompagne d'une diminution rapide de l'activité au cours du temps. La désactivation du catalyseur provient essentiellement de la formation de polymères non volatils issus de l'oléfine. L'étude des centres superficiels responsables des propriétés catalytiques nécessite la connaissance de l'activité du solide dès les premiers instants de son fonctionnement. Le but de notre travail a été de déterminer les lois qui donnent accès à la vitesse initiale de réaction pour un temps de travail nul du catalyseur, c'est-à-dire avant toute désactivation.

L'activité catalytique a été déterminée dans un microréacteur par passage d'un mélange gazeux hydrogène-butène de composition et de débit connus, sur le catalyseur préalablement traité à 400°C. Les produits de réaction sont détectés et dosés par chromatographie en phase vapeur. L'activité catalytique déduite des chromatogrammes varie selon la courbe de la figure 1.

L'étude mathématique d'une telle courbe expérimentale permet d'obtenir, pour un débit de gaz et une pression partielle de réactif fixés, l'équation reliant l'activité A mesurée au temps de travail t du catalyseur.

Il a pu être établi que l'équation vérifiée par toutes les courbes expérimentales est de la forme

$$A = A_1 + A_2,$$

en posant

$$A_1 = a_1 \exp(-c_1 t), \qquad A_2 = a_2 \exp(-c_2 t).$$

Les coefficients a_1, a_2, c_1 et c_2 se déduisent graphiquement pour chaque expérience des transformées linéaires de la figure 2.

La courbe (2) (*fig.* 2) d'équation

$$\log A = \log a_2 - c_2 t$$

est rectiligne lorsque la variable t est supérieure à 20 mn environ. Ce résultat montre qu'après ce temps de travail l'activité catalytique A ne dépend que du terme

$$A_2 = a_2 \exp(-c_2 t).$$

Par contre jusqu'à $t = 20$ mn l'activité du catalyseur varie avec la somme $A_1 + A_2$. La décomposition de A en ses deux termes donne la droite (1) de la figure 2 d'équation

$$\log(A - a_2 \exp(-c_2 t)) = \log a_1 - c_1 t. \qquad (1)$$

Les exposants c_1 et c_2 rendent compte de la désactivation du catalyseur au cours du temps. La valeur élevée de c_1 par rapport à c_2 permet d'attribuer à l'activité A_1 la plus grande part de la diminution d'activité catalytique.

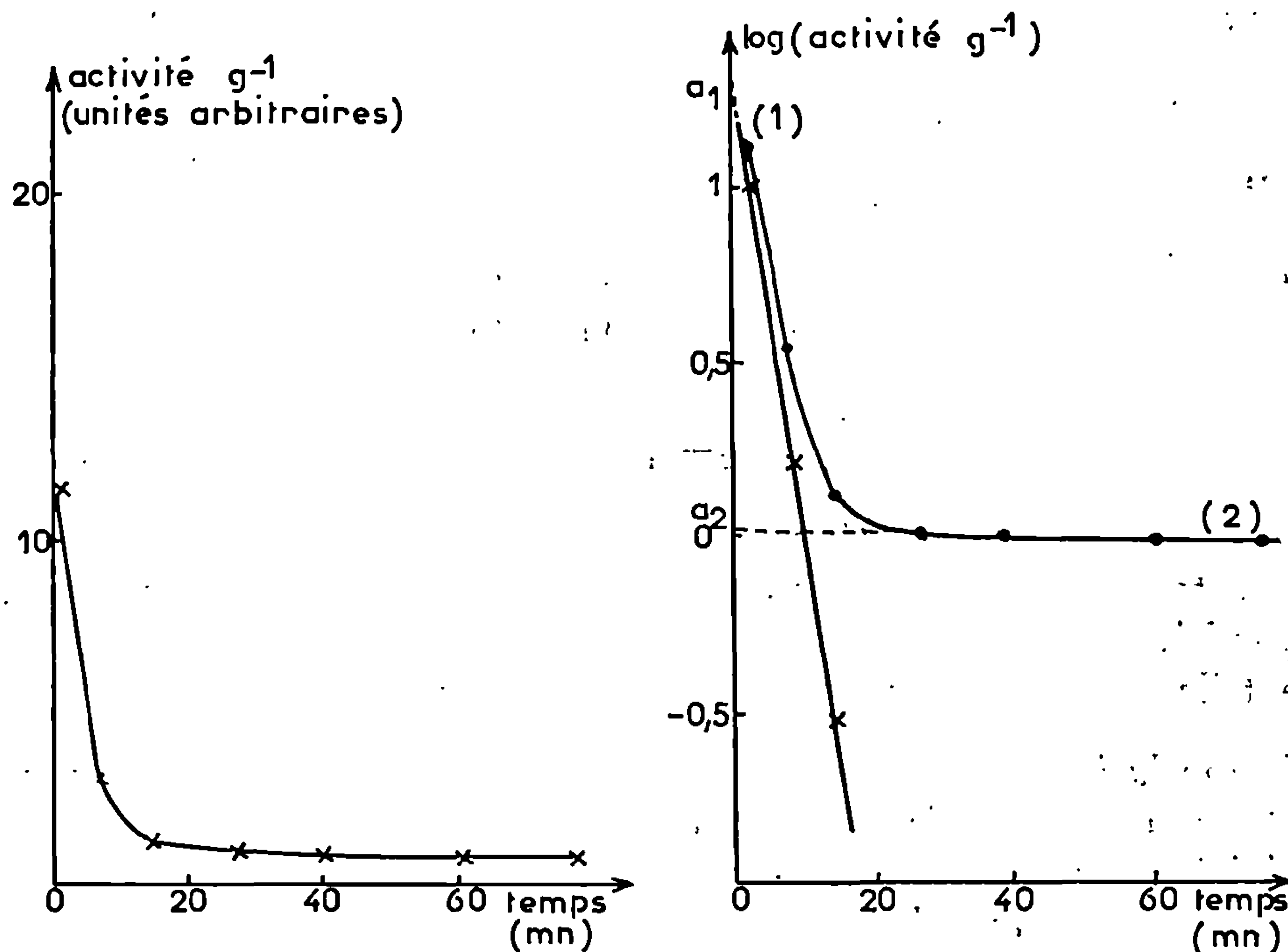


Fig. 1. — Variation de l'activité catalytique en fonction du temps de travail du catalyseur.

Fig. 2. — Variation du logarithme de l'activité catalytique en fonction du temps de travail du catalyseur.

Les facteurs préexponentiels a_1 et a_2 caractérisent l'activité pour un temps de travail nul du catalyseur. L'activité totale a_T du catalyseur neuf est donnée par

$$a_T = a_1 + a_2.$$

Soit $a_{(i)}$ l'une quelconque de ces trois activités.

Pour une pression fixée en *cis*-butène-2, chacun des termes $a_{(i)}$ est relatif à un débit de réactif donné, c'est-à-dire à un temps de contact déterminé, τ. Le tracé des courbes $a_{(i)} = f(\tau)$ donne accès, par la tangente en chaque point, à la valeur de la vitesse d'isomérisation pour ce temps de contact. En fait il est difficile de connaître τ avec précision.

Par contre, le rapport m/D (m, masse de catalyseur; D, débit du mélange réactionnel) proportionnel à τ peut être calculé. La tangente à la courbe $a_{(i)} = f(m/D)$ donne la vitesse de réaction relative à 1 g de catalyseur non désactivé. La tangente à l'origine permet alors de déterminer la vitesse initiale exprimée en moles.$s^{-1}.g^{-1}$. Expérimentalement la variation du rapport m/D peut être obtenue par variation, soit de m, soit de D, ce dernier processus étant beaucoup plus rapide que le premier. Cependant le dépôt de polymères sur la surface active est très sensible à la vitesse de passage des gaz à travers le catalyseur. En particulier une augmentation du débit gazeux provoque un balayage de la surface donc une modification du nombre de sites actifs. Il est alors impératif de maintenir constant le débit D. La courbe $a_{(i)} = f(m/D)$ doit de ce fait être construite point par point, chaque point correspondant à une expérience complète pour une masse donnée m de catalyseur.

Les trois courbes obtenues à partir de a_T, a_1, a_2 conduisent à la détermination de trois vitesses initiales v_T, v_1 et v_2, relatives à un catalyseur neuf, liées entre elles par la relation

$$v_T = v_1 + v_2.$$

La vitesse totale d'isomérisation du *cis*-butène-2 est la somme de deux termes totalement indépendants. Cette propriété peut s'interpréter par la participation à la catalyse de deux types de sites actifs distincts. Une telle hypothèse sera vérifiée ultérieurement.

En conclusion, le mode de calcul décrit, appliqué aux résultats expérimentaux de l'isomérisation du *cis*-butène-2 permet de montrer que l'activité catalytique résulte de la contribution de deux activités dont les lois de variation avec le temps de travail du catalyseur sont totalement indépendantes. Chacune des deux activités est caractéristique d'un type de sites actifs de comportement très spécifique.

De plus, il a été possible de déterminer la vitesse initiale d'isomérisation relative à chaque activité.

(1) Séance du 29 juin 1970.

(Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne,*
Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Mesures d'effet Hall dans des solutions diluées d'acides chlorhydrique et azotique.* Note (*) de Mme **Marie-Claire Bellissent**, MM. **Paul Gérard**, **Christian Longevialle**, **Michel Pich**, **Maurice Méton** et Mme **Geneviève Morand**, présentée par M. Georges Champetier.

Le montage précédemment décrit [(1), (2)] a été amélioré en remplaçant dans le dispositif de séparation de la tension de Hall des tensions parasites (tension de non alignement principalement), le système de compensation automatique par un dispositif de filtrage, ceci afin de remédier à deux inconvénients :

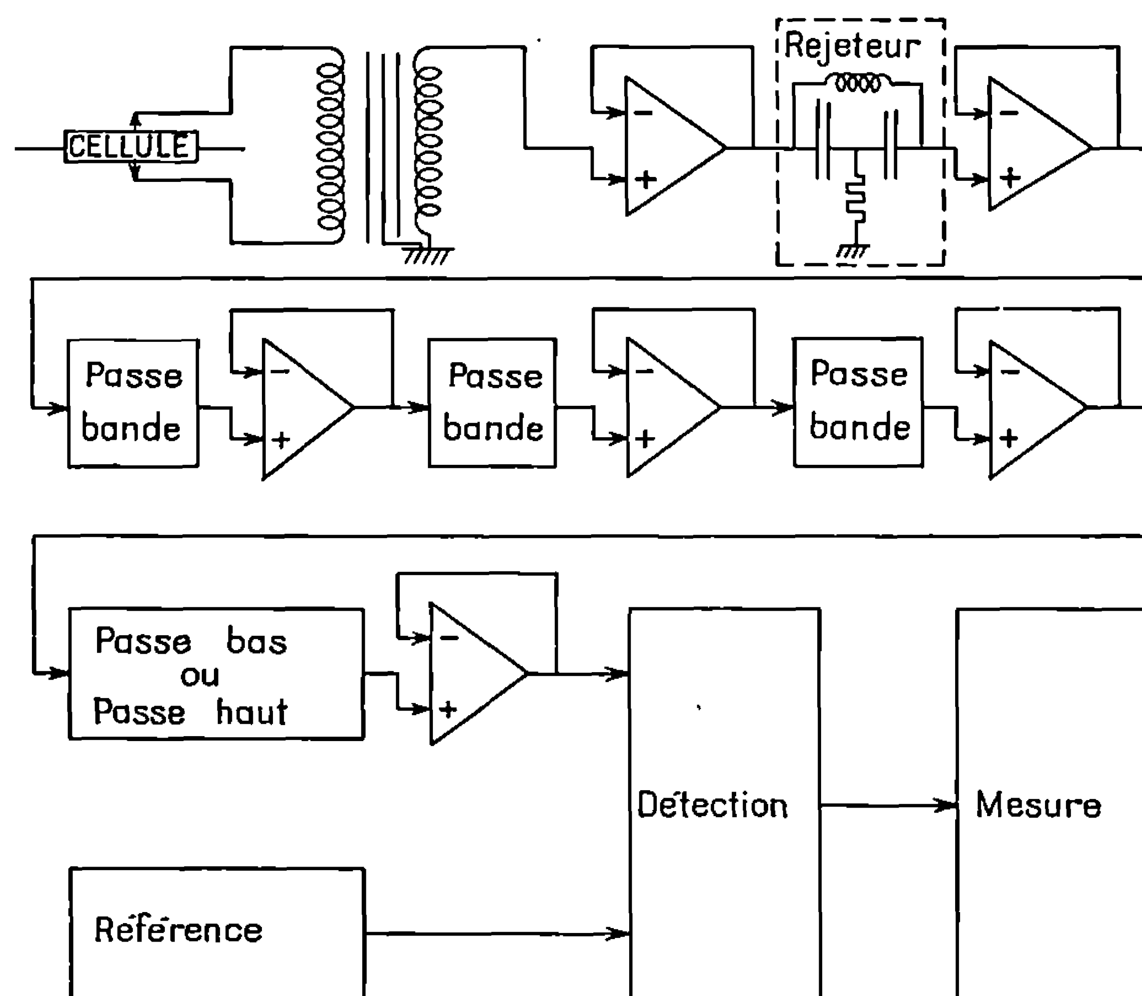


Fig. 1.

— la durée relativement longue (de 1 à 5 mn selon l'opérateur) du temps de réponse de la mesure, par suite de la difficulté des réglages du système de compensation;

— la nécessité de faire passer le courant dans la cellule pendant cette période de réglage préliminaire.

Le dispositif de filtrage représenté sur l'organigramme (*fig.* 1) se compose de quatre filtres de types différents : filtre rejeteur, filtres passe-bande et filtre passe-haut ou passe-bas. Le temps de réponse du filtrage est ainsi instantané, mais il s'introduit un inconvénient dû au fait que les fréquences du courant et du champ sont fixées et que le filtre qui assure la réjection a une

bande passante étroite, de sorte que si l'on veut faire une étude en fréquence du phénomène, il faut réaliser autant de filtres que de fréquences souhaitées. Grâce à ce dispositif le temps de mesure et par là-même le temps de passage du courant et du champ à travers la cellule est ramené à moins de 20 s.

Enfin, dans le but d'augmenter les possibilités d'exploitation des mesures, on a complété l'installation par un dispositif d'enregistrement des différents paramètres. Cet ensemble dont l'organigramme est représenté sur la figure 2 se compose :

— d'un scrutateur analogique qui explore les différentes voies;

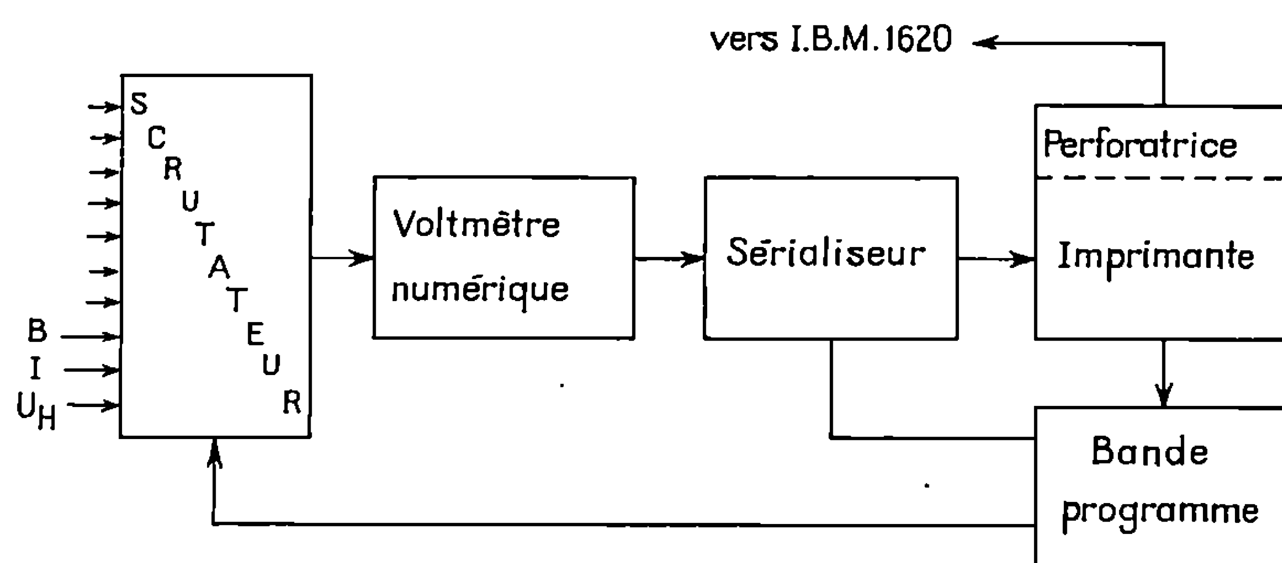


Fig. 2.

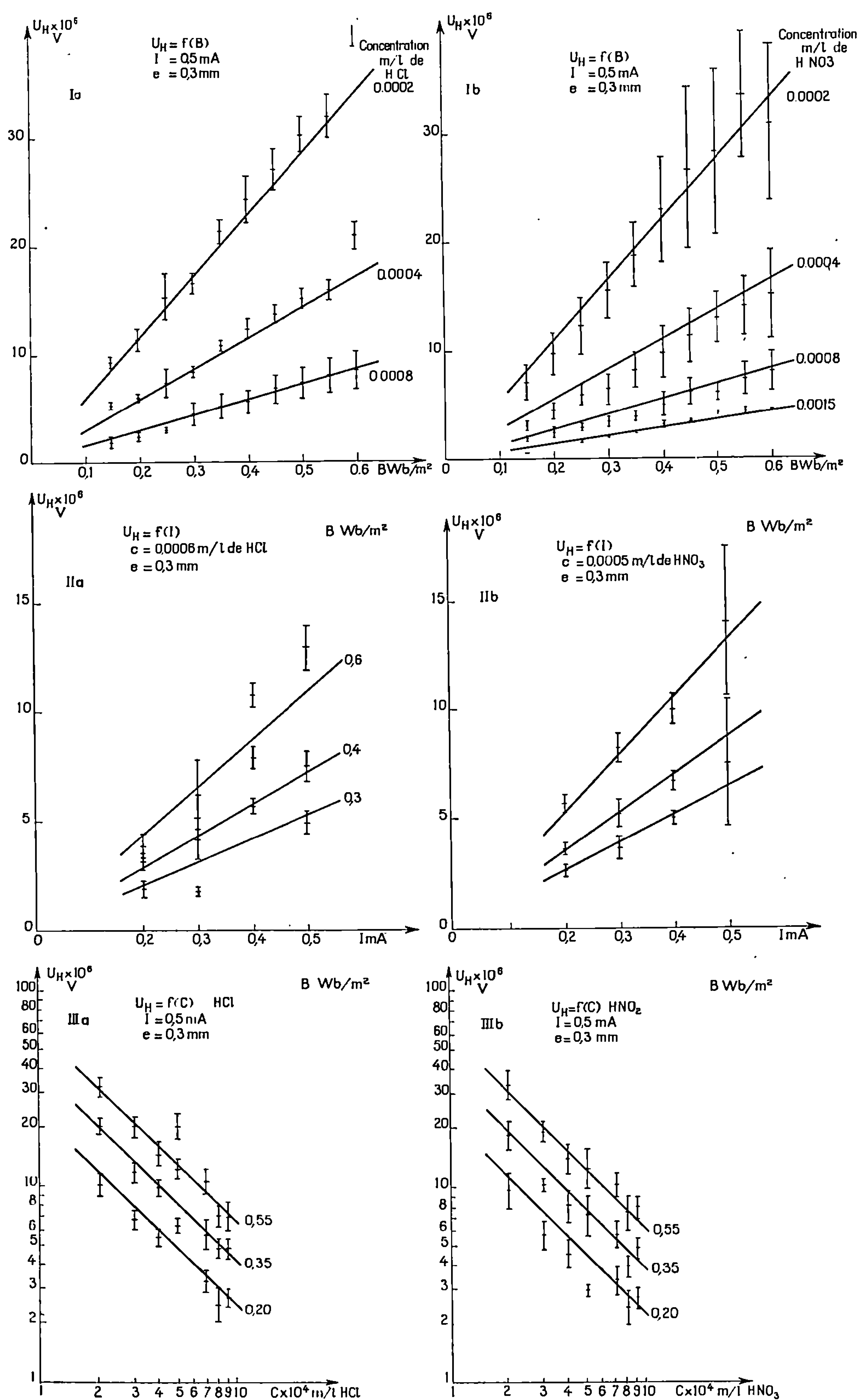
— d'un voltmètre digital qui mesure séquentiellement ces voies ;

— d'un sérialiseur qui transforme les données du voltmètre digital en données série en code ASC II;

— d'un téléimprimeur. Il comprend une machine à écrire, un lecteur de bande et un perforateur de bande. Le lecteur de bande commande, par l'intermédiaire d'une bande programme et grâce au décodage de certaines perforations, l'enregistrement des résultats. Ces derniers apparaissent sous un format qui permet l'entrée de la bande perforée sur ordinateur (« I. B. M. » 1620).

La cellule utilisée a une épaisseur de 300 μ, le lavage et le remplissage des cellules a été réalisé avec les précautions habituelles. Les solutions étudiées sont des solutions d'acides chlorhydrique et azotique de concentrations comprises entre 1/10 000 et 1/1 000 de mole par litre. Les courbes représentées sur les figures 3 donnent les valeurs de U_H en fonction de B, I et c pour environ 3 000 mesures (U_H est la tension de Hall, B l'induction magnétique, I le courant de commande, c la concentration).

Les droites tracées sont obtenues à partir des points que donnent les relations $R_H = |\mu_1| - |\mu_2|/n_1 \in z_1 [|\mu_1| + |\mu_2|]$ puis $U_H = R_H LB/d$ lorsqu'on remplace μ_1 et μ_2 par les valeurs prises dans les tables (μ_1 et μ_2 étant les mobilités des porteurs et d l'épaisseur de la cellule). Ces droites sont comprises à l'intérieur des limites des écarts quadratiques moyens calculés à partir des valeurs expérimentales.



Ia
$U_H = f(B)$
I = 0,5 mA
e = 0,3 mm
Concentration m/l de H Cl
0.0002
0.0004
0.0008
Ib
$U_H = f(B)$
I = 0,5 mA
e = 0,3 mm
Concentration m/l de H NO3
0.0002
0.0004
0.0008
0.0015
BWb/m²
IIa
$U_H = f(I)$
c = 0,0006 m/l de HCl
e = 0,3 mm
B Wb/m²
0,6
0,4
0,3
IIb
$U_H = f(I)$
c = 0,0005 m/l de HNO_3
e = 0,3 mm
B Wb/m²
ImA
IIIa
$U_H = f(C)$ HCl
I = 0,5 mA
e = 0,3 mm
B Wb/m²
0,55
0,35
0,20
Cx10⁴ m/l HCl
IIIb
$U_H = f(C)$ HNO_3
I = 0,5 mA
e = 0,3 mm
B Wb/m²
0,55
0,35
0,20
Cx10⁴ m/l HNO_3

Fig. 3.

Ces résultats confirment donc, malgré les difficultés d'ordre expérimental rencontrées, que le dispositif mis en œuvre mesure effectivement l'effet Hall dans les solutions électrolytiques diluées. L'objectif que nous poursuivons actuellement est d'opérer dans des solutions dont les concentrations sont comprises entre 1/1000 et 1/100 de mole par litre.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) Gérard, Longevialle, Morand et Pich, *Comptes rendus*, 268, 1969, p. 888.

(2) Longevialle, Morand et Pich, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1009,

(*Laboratoire de Physique générale*,
Tour 12, 9, *quai Saint-Bernard*,
75-*Paris*, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement électrochimique de l'acide α-mercaptophénylacétique.* Note (*) de MM. **Jacques Artaud**, **Maurice Estienne** et **Pierre Courbis**, présentée par M. Georges Champetier.

L'acide α-mercaptophénylacétique (RSH) s'oxyde à l'électrode de mercure pour former un sel mercureux du type RSHg. L'oxydation à l'électrode de platine conduit au disulfure (RSSR).

Kolthoff et ses collaborateurs ont montré que les vagues d'oxydation obtenues à l'électrode de mercure avec des acides α-mercaptocarboxylique [([1]), ([3]), ([2])] provenaient de la formation d'un complexe mercureux. Nous nous sommes proposés, dans cette étude, de déterminer si le mécanisme proposé pouvait s'appliquer à des réactifs soufrés du même type, mais possédant un noyau aromatique.

Les polarogrammes de l'acide α-mercaptophénylacétique (RSH) réalisés en milieu aqueux, présentent, dans le domaine de pH compris entre 2 et 12, deux vagues anodiques pour des concentrations en dérivé soufré, supérieures à 2.10^{-4} mole/l. Les valeurs des potentiels de demi-vague varient de — 0,13 à — 0,59 V.

La vague située aux potentiels les plus négatifs, présente les caractéristiques d'une vague d'adsorption. L'ensemble des deux vagues est contrôlé par un phénomène de diffusion. La forme des courbes électrocapillaires confirme l'existence d'une vague d'adsorption dans le domaine de pH étudié.

Si on substitue à l'électrode de mercure une électrode de platine tournante, la vague anodique présente un potentiel de demi-vague ($E_{1/2} = + 0,93$ V) nettement plus positif que celui obtenu dans les mêmes conditions, à une électrode à gouttes de mercure ($E_{1/2} = - 0,22$ V). Cette différence importante entre les deux valeurs des potentiels de demi-vague, laisse supposer comme l'ont envisagé Kolthoff et Barnum ([2]), que l'électrode de platine est le siège d'une oxydation de RSH en disulfure (RSSR) tandis que l'oxydation à l'électrode de mercure se traduit par la formation d'un dérivé mercureux.

Si l'on suppose le phénomène réversible, on constate que les points expérimentaux de E en fonction de Log ($id - i/i$), se placent sur des droites de pente voisine de 0,059. Ceci impliquerait que la réaction électrochimique à l'électrode de mercure se produit par un échange d'un électron. D'autre part, le potentiel de demi-vague ne variant pas avec la concentration en RSH, seule, l'hypothèse de la formation d'un sel mercureux selon la réaction



$$Hg + RSH \rightleftharpoons RSHg + H^+ + e^-.$$

semble pouvoir être retenue.

L'existence d'un complexe métallique a été mise en évidence par une électrolyse préparative à potentiel contrôlé (—0,1 V), l'anode étant constituée par une nappe de mercure agitée. Dans ces conditions, le passage d'hydrogène sulfuré dans la solution, après une heure d'électrolyse, entraîne la précipitation de sulfure mercurique confirmant ainsi la présence du métal engagé dans un complexe soluble. D'autre part, les courbes intensité potentiel de cette même solution montrent que la vague d'oxydation de RSH a été remplacée par deux vagues cathodiques situées à des potentiels plus négatifs ($E_{1/2} = - 0,21$ V et $E_{1/2} = - 0,39$ V). Ces deux vagues seraient dues à la réaction du mercure engagé dans des combinaisons soufrées du type RSHg et $(RS)_2Hg$, ce dernier provenant de la décomposition de RSHg, peu stable, en mercure et $(RS)_2Hg$ (4).

L'électrolyse préparative réalisée au moyen d'une électrode de platine (+ 1 V) conduit à la formation d'un précipité dont la composition correspond à celle du disulfure. Son identification a été réalisée par comparaison de ses différentes propriétés physiques et spectroscopiques avec le disulfure préparé par une méthode classique (5).

L'action de l'acide α-mercaptophénylacétique sur les sels d'argent conduit à un complexe insoluble de la forme (RS : Ag = 1 : 1); par contre, sur des sels cuivriques (Cu II), on obtient, à côté du disulfure, la formation d'un complexe cuivreux (Cu I) soluble.

Partie expérimentale. — Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode au calomel. Les constantes du capillaire utilisé sont :

$$m = 3,20 \text{ mg/s} \quad \text{et} \quad t = 2,86 \text{ s}.$$

La force ionique du milieu a été maintenue constante par du perchlorate de sodium 0,1 M.

La préparation de l'acide α-mercaptophénylacétique a été réalisée par hydrolyse de l'acide S-(thiocarboéthoxy) α-mercaptophénylacétique (5) obtenu par action de l'acide α-bromophénylacétique (6) sur l'éthylxanthate de potassium. La pureté a été vérifiée par analyse élémentaire, spectrographies infrarouge et RMN.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) W. Shicks et I. M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4646.
(2) I. M. Kolthoff et C. Barnum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 3061.
(3) D. L. Leussing et I. M. Kolthoff, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 1953, p. 334.
(4) W. Stricks, I. M. Kolthoff et A. J. Heyndrickx, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1515.
(5) W. A. Bonner, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1831.
(6) J. M. Bruce et F. Sutcliffe, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4789.

(*Département de Chimie organique et I. U. T. de Marseille-Nord, Faculté des Sciences, 13-Marseille-Saint-Jérôme, 13e, Bouches-du-Rhône.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la phase* $V_2Re_2O_{11}$. Note (*) de Mme **Marie-Renée Lee**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude du système Re_2O_7-V_2O_5 nous a permis d'identifier un composé de formule $V_2Re_2O_{11}$, déliquescent à l'air. Il cristallise sous forme de prismes rectangulaires allongés et transparents.

Des monocristaux anhydres ont été conservés dans des capillaires en verre « Lindeman » scellés contenant de l'huile de vaseline. Les données cristallographiques ont été déterminées à l'aide du cristal oscillant et du goniomètre de Weissenberg autour de l'axe $\vec{a}$. Le composé cristallise dans le système orthorhombique. Ses paramètres sont : $a = 5{,}68$ Å, $b = 14{,}65$ Å, $c = 8{,}83$ Å.

La densité mesurée au pyenomètre dans le xylène est $d = 5{,}60$; cette valeur impose quatre groupements formulaires par maille, avec une densité théorique $d = 5{,}89$.

Les conditions d'existence des plans réflecteurs sont compatibles avec les groupes $Cmc2_1$ et $Cmcm$ ($hkl : h + k = 2n$; $h0l : l = 2n$; $0k0 : k = 4n$). La différence des intensités observée pour les taches hkl et $h\bar{k}l$ d'une part, hkl et $hk\bar{l}$ d'autre part, nous conduit à retenir le groupe non centro-symétrique $Cmc2_1$.

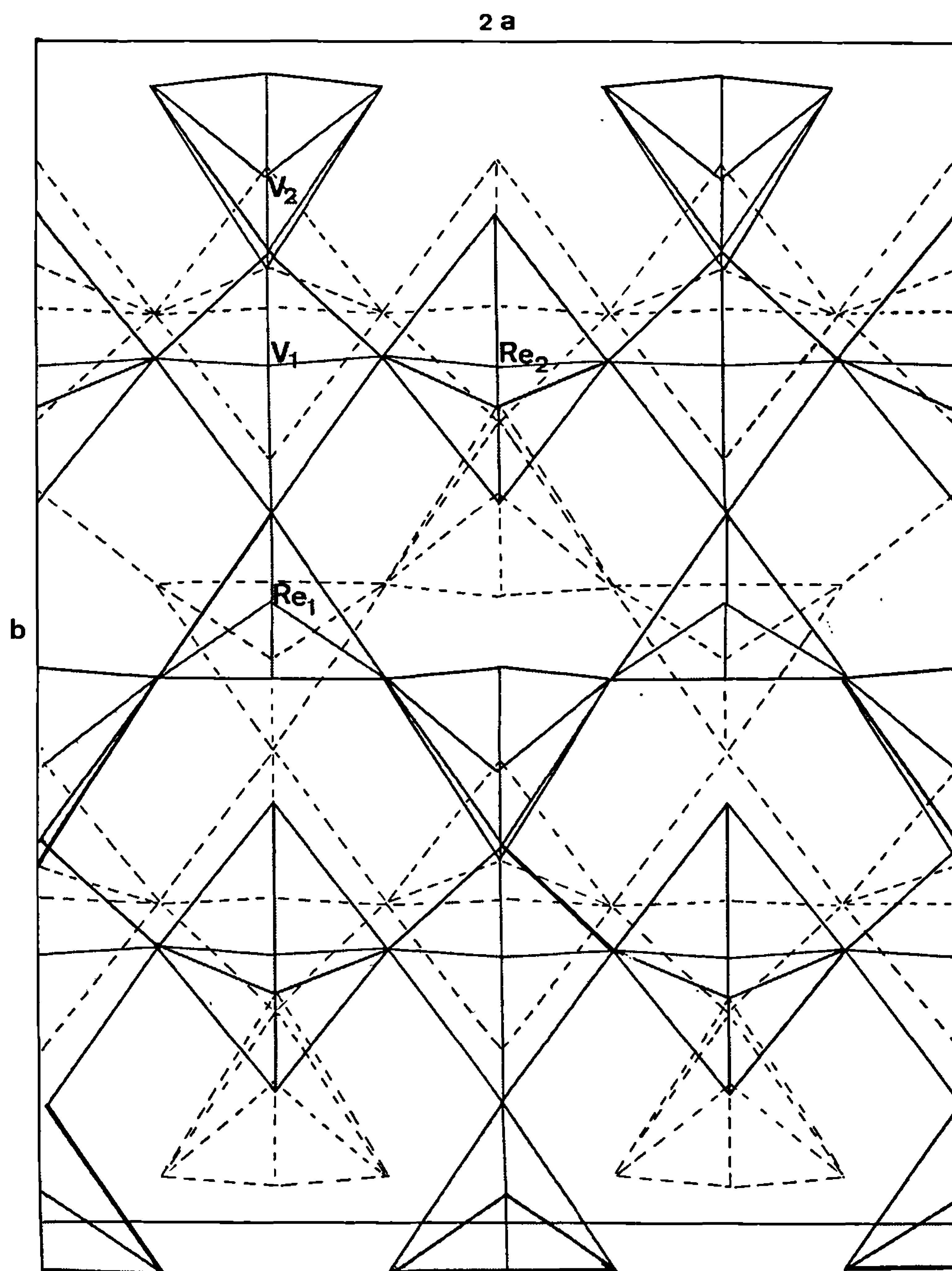
Les positions des atomes de rhénium ont été déduites des fonctions de Patterson projetées sur le plan ($0kl$) pour les trois premières strates. Il existe deux positions distinctes pour les atomes de rhénium. Leurs coordonnées suivant l'axe $\vec{b}$ diffèrent de $1/4$, ce qui justifie la condition plus symétrique $k = 4n$ au lieu de $k = 2n$ pour les réflexions $0k0$.

Les atomes de vanadium ont été placés à l'aide d'une série de différences projetées sur le plan ($0kl$). Ils se répartissent également selon deux positions.

Nous avons affiné la structure en utilisant un programme procédant par essai et contrôle ([1]). Le coefficient de reliabilité est abaissé à 0,18 et la corrélation de Gauss-Pierson à 90 % pour les 200 taches des trois strates.

Les valeurs des coordonnées atomiques et des coefficients d'agitation thermique sont rassemblées dans le tableau I, les distances interatomiques des liaisons métal-oxygène dans le tableau II.

Les atomes de rhénium et de vanadium du type 1 sont entourés chacun de quatre oxygènes formant des tétraèdres déformés, VO_4 surtout. Les deux autres types d'atome sont pentacoordonnés : VO_5 est une bipyramide trigonale, ReO_5 peut être assimilé à une pyramide à base rectangulaire légèrement gauche.



La structure est essentiellement un enchaînement, dans la direction de $\vec{a}$, de pyramides rectangulaires ReO_5 et de tétraèdres VO_4 liés par des sommets au moyen de liaisons très courtes. Ce type d'enchaînement se répète quatre fois par maille. Les bipyramides VO_5 lient ces chaînes deux à deux formant ainsi des feuillets dans lesquels les chaînes sont légèrement décalées de part et d'autre d'un plan idéal [plan de glissement diagonal (040)].

Les tétraèdres ReO_4 assurent la cohésion de l'ensemble : ils sont liés à deux atomes de vanadium appartenant respectivement à deux feuillets adjacents et situés à des cotes différant de $1/2$ suivant $\vec{a}$.

TABLEAU I.

Atomes.	Position de Wyckoff.	x.	y.	z.	B(Å²).
Re_1	4 *a*	0	0,024	0	0,64
Re_2	4 *a*	0	0,274	0,317	0,64
V_1	4 *a*	0,5	0,274	0,317	1,53
V_2	4 *a*	0,5	0,116	0,400	1,53
O_1	4 *a*	0,5	0,03	0,29	2,46
O_2	4 *a*	0,5	0,40	0,37	3,53
O_3	4 *a*	0,5	0,18	0,19	4,04
O_4	4 *a*	0	0,31	0,10	4,03
O_5	4 *a*	0	0,10	0,14	3,52
O_6	4 *a*	0	0,14	0,40	4,03
O_7	4 *a*	0	0,39	0,43	3,26
O_8	8 *b*	0,25	0,27	0,36	3,51
O_9	8 *b*	0,25	0,04	0,50	2,48

TABLEAU II

Distances interatomiques

Re_1-O_2	1,65 Å	Re_2-O_4	2,08 Å	V_1-O_8	1,53 Å	V_2-O_4	1,95 Å
Re_1-O_5	1,68	Re_2-O_8	1,52	V_1-O_2	1,86	V_2-O_9	2,03
Re_1-O_9	1,70	Re_2-O_6	2,08	V_1-O_3	1,80	V_2-O_3	2,05
		Re_2-O_7	2,00			V_2-O_1	1,73

Les polyèdres VO_5 et ReO_4 alternent également pour former un autre type d'enchaînement, en zigzag, dans la direction de $\vec{a}$.

Cette étude structurale renforce l'hypothèse établie d'après les mesures magnétiques et selon laquelle les deux éléments métalliques se trouvent à deux degrés d'oxydation. Il nous semble probable que les atomes Re (VII) et V (V) occupent les sites pentacoordonnés et les atomes de Re (VI) et V (IV) les sites tétracoordonnés.

(*) Séance du 22 juin 1970.

(¹) W. Freundlich et M. Lee, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 704.

(²) J. Borène, *Thèse*, Paris, nº C. N. R. S. A.O. 1121, 1967.

(*E. R. nº* 9, *C. N. R. S.*,
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin*,
75-*Paris*, 5ᵉ.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques phases nouvelles dans le système* ThO_2-La_2O_3. Note (*) de M. **François Sibieude**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le système binaire formé par l'oxyde de thorium ThO_2 et le sesquioxyde de lanthane La_2O_3 a été principalement étudié par Hund et Dürwachter [1] et plus récemment par Diness et Roy [2]. Dans la présente étude les produits ont été préparés par cofusion au four solaire et on a procédé à leur examen par radiocristallographie X en opérant dans une chambre permettant l'étude des échantillons à haute température. Les conditions expérimentales utilisées nous ont permis de mettre en évidence quatre phases nouvelles ψ_1, ψ_2, ψ_3, ψ_4, apparentées à la forme hexagonale A(La_2O_3) dont les diagrammes de poudre sont caractérisés par un dédoublement des raies de diffraction relatives aux plans ($h\,0\,l$) : (101), (102), (103), (201). Ces phases apparaissent dans le domaine de composition compris entre la solution solide limite hexagonale riche en La_2O_3 et la solution limite riche en ThO_2 (cubique à faces centrées) :

— la phase ψ_1 apparaît pour des teneurs molaires en ThO_2 s'étendant de 15 à 17 %, nous l'avons observée de la température ambiante jusqu'à 1950°C;

— la phase ψ_2 apparaît de 18 à 23 % (molaire) de ThO_2, de la température ambiante jusqu'à 1950°C;

— la phase ψ_3 a un domaine d'homogénéité à température ambiante s'étendant de 23 à 26 mol % de ThO_2 et coexiste avec la solution solide cubique (ThO_2) jusqu'à 65 moles de ThO_2. De 35 à 65 mol % de ThO_2 à partir de 1700°C, on note la transformation de ψ_3 en une autre forme ψ_4, qui peut être observée par trempe, à température ambiante. ψ_3 et ψ_4 se décomposent au-dessus de 1950°C. La décomposition thermique des phases ψ donne des diagrammes de poudre correspondant à l'existence d'un domaine biphasé A(La_2O_3) + C(ThO_2).

L'indexation des diagrammes nous a permis d'attribuer aux formes ψ une structure hexagonale, les formes ψ_2, ψ_3, ψ_4 pouvant aussi s'indexer suivant une maille rhomboédrique. On trouvera les paramètres correspondant à la température ambiante dans le tableau.

TABLEAU.

	a_{hex} (Å).	c_{hex} (Å).	$\frac{c}{a}$.	$a_{rhomb.}$	$\alpha_{rhomb.}$
ψ_1	3,954	77,38	19,57	–	–
ψ_2	3,954	46,60	11,79	15,706	14° 28′
ψ_3	3,966	28,40	7,15	9,725	21.32
ψ_4	3,975	38,052	9,575	11,57	19.00

La structure cubique de la thorine et la structure hexagonale $A(La_2O_3)$ sont comparables si on les considère respectivement le long de l'axe ternaire (111) et le long de l'axe sénaire (001). Les cations, en particulier peuvent occuper trois types de sites A, B, C dans des plans perpendiculaires à ces axes, chaque plan étant caractérisé par la disposition des atomes par rapport au plan précédent.

Ainsi le réseau de ThO_2 correspond à un empilement de plans du type ABC, ABC, alors que la structure $A(La_2O_3)$ possède un empilement AB, AB[3] que l'on note aussi 2 H (2 empilements par maille, symétrie hexagonale).

Les renseignements fournis par les diagrammes de poudre nous ont permis d'émettre l'hypothèse que les formes ψ se déduisent de la structure 2H par une modification de l'empilement des couches cationiques le long de l'axe *c*. Nous avons pu ainsi évaluer la nouvelle périodicité introduite et proposer une séquence d'empilement compatible avec les dimensions de la maille élémentaire.

— ψ_1 : La maille hexagonale est formée de 25 couches cationiques, d'où la notation 25 H.

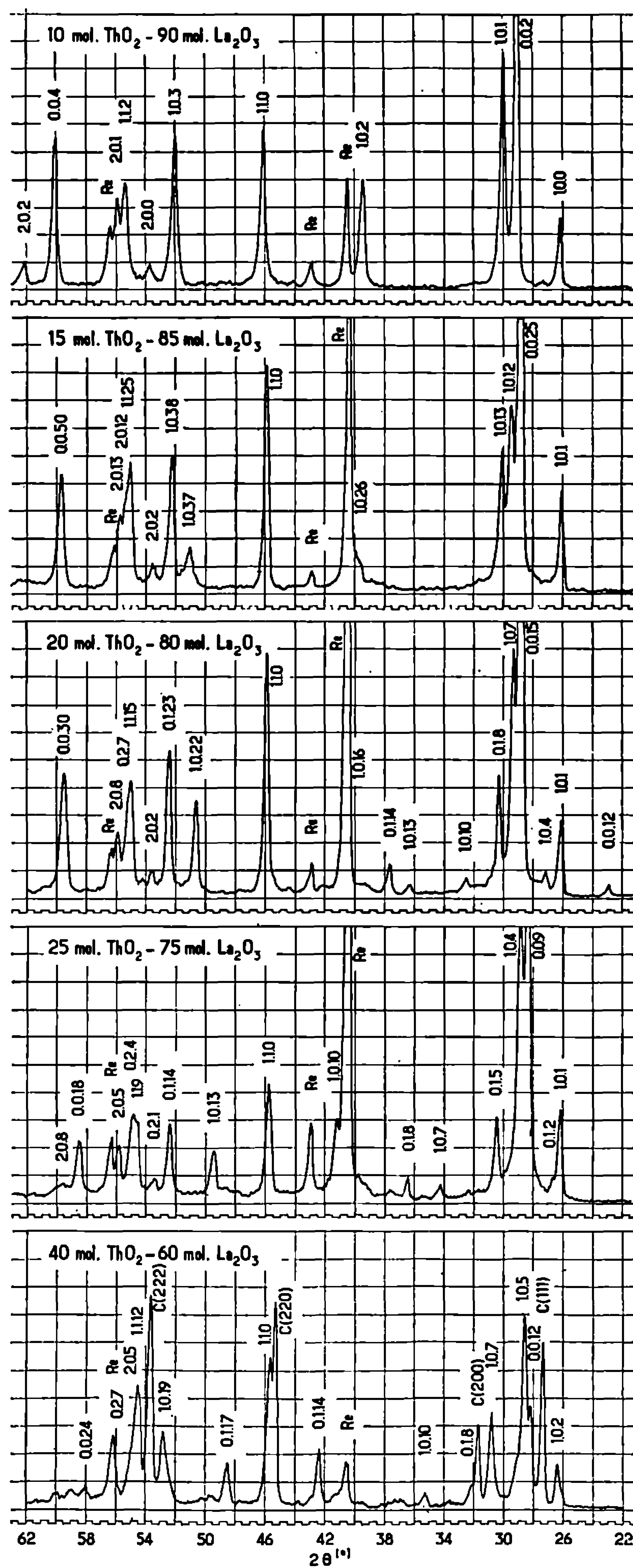
— ψ_2 : La maille élémentaire de symétrie rhomboédrique est formée de 15 couches de cations (15 R) et correspondrait à une séquence de type : ABCBACABACBCACB, ABCBA...

— ψ_3 : La maille élémentaire rhomboédrique est formée de 9 couches cationiques (9 R) et pourrait correspondre à la séquence : ABCBCACAB, ABCB...

— ψ_4 : La maille élémentaire rhomboédrique possède 12 couches cationiques (12 R) qui pourraient s'ordonner suivant la séquence : ABCBCABABCAC, ABCBC....

Une analogie très intéressante peut être établie entre nos résultats et certaines transformations observées sur les métaux de la famille des lanthanides, soit par un traitement sous pression dans le cas du gadolinium [4], soit par certains alliages formés par les métaux de la famille des lanthanides (Nd-Y). On passe en effet d'une structure hexagonale compacte (AB, AB...) à la structure rhomboédrique (ABC BCA CAB, ABC...), soit 9 R, citée plus haut. Nous obtenons donc dans nos systèmes un arrangement des couches cationiques qui serait équivalent à l'arrangement des couches atomiques dans le cas des métaux des terres rares.

Nous pouvons d'autre part relier le système ThO_2-La_2O_3 au cas plus général des systèmes MO_2-M'_2O_3 dans lesquels M^{4+} est un cation lourd (Th, U, Ce, Zr) et M′ un élément de la famille des lanthanides, où le rapport rM^{4+}/rM^{3+} n'est pas trop différent de 1. Ainsi les systèmes ZrO_2-Sc_2O_3 [5] et PrO_2-Pr_2O_3 [6] font apparaître différentes phases intermédiaires résultant de l'établissement d'un ordre dans la répartition des cations de la



Diagrammes de poudres (CuK_α) des différentes phases à température ambiante.

solution solide du type fluorine, le long d'un axe d'ordre 3 de la maille cubique.

Comme nous l'avons vu plus haut, notre système se distingue des précédents par le fait que l'addition de thorine affecte le réseau hexagonal de l'oxyde de lanthane par établissement d'un ordre le long de l'axe sénaire de la maille hexagonale.

Cette étude a été étendue à des systèmes mettant en jeu d'autres termes de la série des oxydes de lanthanides tels que ThO_2-Nd_2O_3, ThO_2-Sm_2O_3 dans lesquels des travaux actuellement en cours nous ont permis de mettre en évidence l'existence de phases similaires.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) HUND et DÜRRWACHTER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1951, p. 265.
(2) A. M. DINESS et R. ROY, *J. Nat. Sci.*, 4, 1969, p. 613.
(3) LE ROY EYRING et BAENZINGER, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 428.
(4) MC WHAN et A. L. STEVENS, *Phys. Rev.*, 139, 1965, p. 682.
(5) J. LEFÈVRE, *Rev. Hautes Tempér.*, 1, 1964, p. 229.
(6) LE ROY EYRING, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1190.

(*Laboratoire des Ultra-Réfractaires,*
Centre National
de la Recherche Scientifique,
B. P. nº 5, 66-*Odeillo,*
Pyrénées-Orientales.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure du composé* Ln_3NbO_7 *pour les premiers termes de la série lanthanidique* (Ln = La, Nd, Sm). Note (*) de M. **Gilbert Tilloca**, Mme **Monique Perez y Jorba** et Mlle **Francine Queyroux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés Ln_3NbO_7 appartiennent à deux groupes structuraux distincts selon l'élément lanthanide considéré. Les composés La_3NbO_7, Nd_3NbO_7, Sm_3NbO_7 sont isomorphes. La_3NbO_7 a été préparé sous forme de monocristaux. Ils sont orthorhombiques et appartiennent au groupe Pnam. Il n'est pas possible de prévoir une répartition ordonnée des atomes.

Dans les systèmes formés par l'oxyde de niobium Nb_2O_5 et les sesquioxydes des lanthanides Ln_2O_3 (Ln = La jusqu'à Yb) apparaît un composé de formule Ln_3NbO_7.

Selon plusieurs auteurs [(1) à (4)], ce composé présente deux structures distinctes suivant l'élément lanthanide considéré :

— Pour les premiers termes de la série (Ln = La, Nd, Sm) la structure est de type wébérite (1).

— Pour les termes suivants (Ln = Eu jusqu'à Yb) la structure est de type pyrochlore (1).

Cependant les résultats obtenus présentent de nombreuses divergences.

Nous nous proposons dans cette Note d'exposer les résultats d'une étude préliminaire de la structure des composés Ln_3NbO_7 du premier groupe (Ln = La, ..., Sm).

Le composé La_3NbO_7 est stœchiométrique et stable jusqu'à sa température de fusion ($t_F = 1740°C$ environ). Les monocristaux obtenus par la méthode de la zone flottante (5) sont transparents mais ne présentent pas de formes géométriques bien définies.

L'examen des clichés de cristal oscillant, de cristal tournant et de Weissenberg effectués par rotation des cristaux autour de deux directions perpendiculaires $\vec{a}$ et $\vec{b}$ permet de tirer les conclusions suivantes :

a. la symétrie des monocristaux de La_3NbO_7 est orthorhombique;

b. les éléments de symétrie caractéristiques de cette structure sont trois miroirs perpendiculaires à chacun des axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

Les règles d'extinction observées sont compatibles avec le seul groupe spatial Pnam.

Les paramètres déterminés à partir du diagramme de poudre sont les suivants :

$$a = 7,62 \text{ Å},$$
$$b = 7,76 \text{ Å},$$
$$c = 11,15 \text{ Å}.$$

L'ensemble de ces résultats exclut d'une manière formelle la structure type wébérite signalée précédemment.

Les composés Nd_3NbO_7 et Sm_3NbO_7 préparés à 1300°C sont isomorphes et présentent la structure orthorhombique du composé La_3NbO_7. Au-dessus de 1300°C la structure subit une évolution : au voisinage de la fusion Nd_3NbO_7 est quadratique, alors que Sm_3NbO_7 est cubique de type fluorine.

Les paramètres des différentes formes sont indiqués dans le tableau suivant :

T (°C).	Nd_3NbO_7.	Sm_3NbO_7.
1300	$a = 7,52$ Å $b = 7,63$ Å $c = 10,91$ Å	$a = 7,59$ Å $b = 7,56$ Å $c = 10,81$ Å
Après fusion ($t_F \sim 1800$°C)	$a = 7,65$ Å $c = 10,78$ Å	$a = 5,35$ Å

L'étude de cette évolution en fonction de la température et l'examen du diagramme de poudre du composé La_3NbO_7 permettent de supposer que la structure orthorhombique mise en évidence pourrait dériver de la structure cubique type fluorine avec :

$$a_{\text{orth}} \# b_{\text{orth}} \# a\sqrt{2} \quad \text{(type fluorine)},$$
$$c_{\text{orth}} \# 2a \quad \text{(type fluorine)}.$$

Ceci conduit à admettre quatre groupements La_3NbO_7 par maille élémentaire.

Dans cette hypothèse deux remarques concernant les positions atomiques du groupe Pnam peuvent être faites :

a. une structure dérivée de la structure type fluorine nécessite la présence de lacunes dans le réseau des anions. Or les positions atomiques du groupe proposé ne permettent pas de différencier ces lacunes des atomes d'oxygène. Il faut donc admettre une répartition statistique de ces lacunes dans le réseau anionique;

b. considérant toujours un réseau de type fluorine les cations ne peuvent être placés que dans les positions particulières 4*a*, 4*b*, 4*c* sans qu'une répartition ordonnée des deux types de cations dans ces sites puisse être envisagée.

Nous nous proposons de poursuivre ce travail par l'étude de la structure observée avec les termes suivants de la série des lanthanides.

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) A. J. Dyer et E. A. D. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 63, 1964, p. 301-312.
(2) E. P. Savchenko, N. A. Godina et E. K. Keler, *Zh. Prikl. Khim.*, 39 (9), 1966, p. 1913-1920.
(3) N. S. Afonskii et M. Neiman, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R. Néorg. Mater.*, 3, n° 7, 1967, p. 1280-1282.
(4) G. Garton et B. M. Wanklyn, *J. Mater. Sc.*, (3), 1968, p. 395-401.
(5) A. Revcolevschi, *Rev. intern. Htes Temp. et Réfract.*, 7, n° 1, 1970, p. 73-89.

(*Laboratoire de Chimie appliquée de l'État solide, Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation et propriétés d'une phase* $Zn_2W_3O_8$ *et de solutions solides* $M_2^{II}Mo_{3-x}W_xO_8$ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd). Note (*) de M. **Gilbert Tourne** et Mlle **Hildegard Czeskleba**, présentée par M. Georges Chaudron.

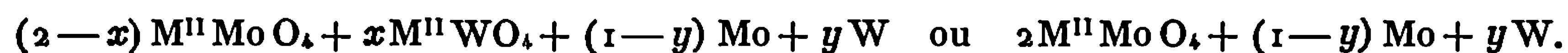
Un homologue tungstique métastable des oxydes mixtes de type $M_2^{II}Mo_3O_8$ est préparé : $Zn_2W_3O_8$. Des solutions solides $M_2^{II}Mo_{3-x}W_xO_8$ existent aussi : x atteint la valeur 2,48 pour M = Zn, elle ne dépasse pas 0,4 pour les autres. Aucun indice de substitution ordonnée n'a été observé dans les groupements $Mo_{3-x}W_xO_{13}$. Diverses propriétés sont précisées.

Des oxydes mixtes de formule $M_2^{II}Mo_3^{IV}O_8$ avaient été préparés par réaction de l'oxyde de molybdène tétravalent, MoO_2, avec les oxydes, MO, des métaux bivalents Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn et Cd ([1]). L'étude structurale de ces phases a montré la présence de groupements Mo_3O_{13} et de liaisons Mo—Mo importantes [([2]), ([3])]. La préparation des homologues tungstiques avait jusque-là échoué ([1]). Cependant nous avons réussi à préparer des phases tungstiques tout au moins dans le cas du zinc.

La réaction $WO_2 + ZnO$ ne donne rien au-dessous de 700°C, et au-dessus une phase hexagonale, isotype de $Zn_2Mo_3O_8$ se forme, la vitesse de formation étant maximale entre 800 et 850°C. Au-dessus de 850°C, cette phase disparaît d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. De même, si l'on maintient cette phase à la température de formation, elle disparaît progressivement et est remplacée par le mélange $ZnWO_4 + W$.

Dans la réduction de WO_3 par le zinc, la phase $Zn_2W_3O_8$ apparaît dans les mêmes conditions de température et de durée que précédemment. Elle est donc métastable et constitue une étape intermédiaire dans la réduction de WO_3 par Zn où les produits finaux sont $ZnWO_4$ et W. En fait, la phase $Zn_2W_3O_8$ se dismute et bien qu'on puisse l'obtenir presque pure, on ne peut la séparer de ses produits de dismutation.

L'étude des solutions solides $M_2Mo_{3-x}W_xO_8$ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn et Cd) permet de confirmer la métastabilité de cette phase. Elles sont préparées à partir de la réaction à l'état solide, en tube scellé vide, de mélanges



$$(2-x)\,M^{II}MoO_4 + x\,M^{II}WO_4 + (1-y)\,Mo + y\,W \quad \text{ou} \quad 2\,M^{II}MoO_4 + (1-y)\,Mo + y\,W.$$

Le domaine d'existence des solutions solides $M_2Mo_{3-x}W_xO_8$ est limité. Pour M = Zn, x peut atteindre la valeur limite de 2,48 à la température de 850°C, qui diminue quand la température diminue ou augmente ($x = 2,15$ à 400°C et $x = 2,05$ à 1 200°C). Pour tous les autres cations M = Mn, Co, etc., x est beaucoup plus faible, augmente légèrement avec la température et atteint une valeur maximale, entre 1 000 et 1 100°C, égale à 0,26,

0,30 et 0,40 pour les composés de Co, Mn et Fe respectivement. Avec Mg, x est égal à 0,20 entre 1 100 et 1 200°C. Dans le cas de Cd et Ni, les phases mixtes de Mo et W n'ont pu être préparées.

La détermination de la limite de solution solide a été faite par analyse de Mo et W sur les phases pures par fluorescence X en utilisant le zinc comme étalon interne. Les valeurs faibles de x limite sont obtenues par extrapolation à une valeur nulle des intensités de diffraction des produits autres que les phases étudiées. La phase $M_2W_3O_8$ pure n'a jamais pu être obtenue, même à l'état de trace, quelles que soient les conditions, si le métal bivalent est autre que le zinc.

Quelques propriétés des phases $M_2Mo_{3-x}W_xO_8$ ont été déterminées et comparées avec celles des phases $M_2Mo_3O_8$. Le tableau ci-dessous représente un extrait de ces propriétés.

TABLEAU.

Phases.	a (Å).	c (Å).	Conductivité ([a]).	χ_M ([c]).	μ_{eff} moyen.
$Zn_2Mo_3O_8$	5,778 ± 0,001	9,910 ± 0,004	$0,3.10^{-8}$	$73,2.10^{-6}$	0,41 ([d])
$Zn_2Mo_{2,20}W_{0,80}O_8$....	5,783 ± 0,001	9,923 ± 0,004	–	–	–
$Zn_2Mo_{2,00}W_{1,00}O_8$....	–	–	$1,3.10^{-8}$	$66,6.10^{-6}$	0,39 ([d])
$Zn_2Mo_{1,50}W_{1,50}O_8$....	5,787 ± 0,001	9,932 ± 0,003	–	–	–
$Zn_2Mo_{1,00}W_{2,00}O_8$....	5,789 ± 0,001	9,940 ± 0,002	$4,5.10^{-8}$	$59,3.10^{-6}$	0,37 ([d])
$Zn_2Mo_{0,72}W_{2,28}O_8$....	5,789 ± 0,001	9,944 ± 0,003	–	–	–
$Zn_2Mo_{0,52}W_{2,48}O_9$....	5,791 ± 0,001	9,948 ± 0,003	–	–	–
$Zn_2W_3O_8$	5,794 ± 0,002	9,951 ± 0,005	$6,0.10^{-8}$ ([b])	–	0,35 ([b])
$Co_2Mo_3O_8$	5,769 ± 0,003	9,911 ± 0,008	$1,9.10^{-7}$	$84,5.10^{-4}$	4,50 ([e])
$Co_2Mo_{2,80}W_{0,20}O_8$....	5,767 ± 0,004	9,915 ± 0,009	2,4 »	99,8 »	4,89
$Co_2Mo_{2,70}W_{0,30}O_8$....	5,769 ± 0,004	9,920 ± 0,009	2,5 »	–	–
$Mn_2Mo_3O_8$	5,797 ± 0,001	10,264 ± 0,003	1,0 »	$100,9.10^{-4}$	4,91
$Mn_2Mo_{2,78}W_{0,22}O_8$...	5,798 ± 0,002	10,272 ± 0,004	2,1 »	104,1 »	4,99
$Mn_2Mo_{2,75}W_{0,25}O_8$...	5,798 ± 0,004	10,269 ± 0,004	3,2 »	112,3 »	5,16
$Mn_2Mo_{2,70}W_{0,30}O_8$...	5,779 ± 0,002	10,278 ± 0,005	–	122,4 »	5,39

([a]) En ohm.cm^{-1} à la température ambiante.

([b]) Valeur estimée par extrapolation.

([c]) Les susceptibilités molaires sont corrigées pour le diamagnétisme des ions constituants en utilisant les tables de susceptibilité diamagnétique par ion-gramme données par Selwood ([4]). Les mesures sont faites à 24°C.

([d]) Moments magnétiques effectifs en magnétons de Bohr par atome-gramme de molybdène.

([e]) μ_{eff} est donné par atome-gramme de manganèse et de cobalt respectivement.

Les paramètres a et c varient très peu avec x : dans le cas des phases avec Zn, une légère augmentation apparaît de $x = 0$ à 3; dans le cas de Mn et Co, les variations de paramètres sont pratiquement comprises dans les erreurs limites sur a et c. Mo et W ayant des rayons ioniques voisins, ces résultats indiquent que les phases $M_2Mo_{3-x}W_xO_8$ sont des solutions solides de substitution, où le molybdène est simplement remplacé par le tungstène, très probablement de façon désordonnée.

Les conductivités sont extrêmement faibles, de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} et légèrement supérieures pour les phases contenant du tungstène. Dans l'ensemble, la substitution de Mo par W ne semble pas affecter beaucoup la conductivité de ces phases, ce qui laisse supposer que Mo^{IV} et W^{IV} sont dans le même état électronique.

En ce qui concerne les mesures magnétiques, il faut noter que :

— les valeurs de χ_M et μ_{eff} pour les phases contenant Zn, où le moment magnétique est dû aux atomes de Mo et W, le zinc ayant sa couche électronique saturée, sont plus faibles qu'attendues pour des composés contenant Mo et W tétravalents avec deux électrons *d* non appariés;

— une légère augmentation du moment magnétique a lieu pour les phases mixtes $Mn_2Mo_{3-x}W_xO_8$ et $Co_2Mo_{3-x}W_xO_8$ par rapport aux phases contenant uniquement du molybdène (bien qu'il n'y ait pas de variation sensible dans les solutions solides $Zn_2Mo_{3-x}W_xO_8$).

Le faible paramagnétisme montre que les deux électrons *d* sur chacun des atomes de Mo sont presque appariés, confirmant la présence de liaison métal-métal, Me—Me, (Me = Mo, W) et permettant de décrire la structure des phases $M_2Mo_{3-x}W_xO_8$ et $Zn_2W_3O_8$ également en termes de groupes $Mo_{3-x'}W_{x'}O_{13}$ ($x' = 0$, 1, 2 ou 3).

Pour les phases mixtes avec Mn et Co, la contribution au moment magnétique du cation bivalent concorde avec les valeurs expérimentales relatives au moment de spin données dans la littérature. Dans ces phases, l'augmentation du moment magnétique avec x pourrait indiquer un certain affaiblissement de la liaison métal-métal. Chimiquement, on observe que les phases pures $Mn_2Mo_3O_8$ et $Co_2Mo_3O_8$ sont beaucoup plus difficilement attaquables aux acides que les phases contenant Mo et W.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) W. H. Mc Carroll, L. Katz et R. Ward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5410-5414.
(2) G. B. Ansell et L. Katz, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 482-485.
(3) F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 1217-1220.
(4) P. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience Publ.

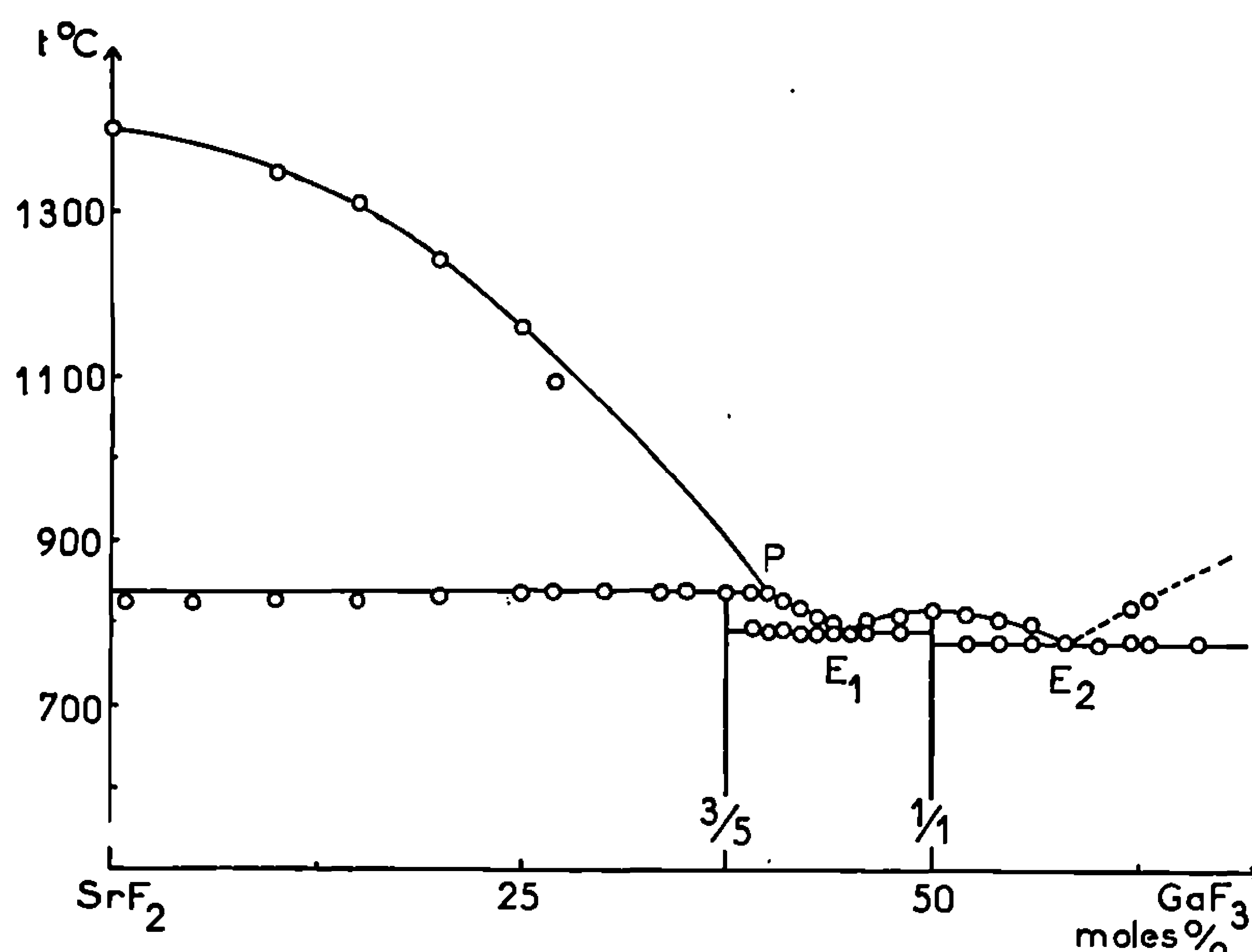
(*Laboratoire de Chimie des Solides,
Faculté des Sciences,
34-Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Fluorures ternaires de gallium et de strontium.* Note (*) de MM. **Pierre Julien** et **Jean Chassaing**, présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme d'équilibre liquide-solide du système GaF_3-SrF_2 met en évidence deux composés quadratiques et isotypes : $SrGaF_5$: $a = 14{,}32$ Å, $c = 7{,}28$ Å avec 16 motifs par maille, à fusion congruente F 812°C, et $Sr_5Ga_3F_{19}$: $a = 14{,}22$ Å, $c = 7{,}27_2$ Å avec 4 motifs par maille.
$SrGaF_5$ forme avec $PbGaF_5$ une solution solide continue, de même que $Sr_5Ga_3G_{19}$ avec $Pb_3(GaF_6)_2$.

Un composé hydraté GaF_3, 3 SrF_2, 3 H_2O obtenu en solution était signalé par W. Pugh, (1); d'autre part J. Ravez, J. Grannec, J. Portier et P. Hagenmuller ont préparé $SrGaF_5$ quadratique : $a = 14{,}23$ Å, $c = 7{,}27$ Å avec 16 motifs par maille [Note (2) parue pendant la réalisation de ce travail].

Nous avons étudié le système GaF_3-SrF_2 dans l'état solide — réactions effectuées sous argon sec, en creuset de platine — et tracé le diagramme



d'équilibre liquide-solide par analyse thermique différentielle, pour des échauffements de 60, 120 et 300°C/h. Le tableau I rassemble les principales données relatives à ce diagramme (*fig.*).

$SrGaF_5$ est quadratique $a = 14{,}32$ Å, $c = 7{,}28$ Å, la densité prise à 24°C dans le xylène $d = 4{,}40$ impose 16 motifs par maille; la seule règle d'existence relevée $h + k + l = 2n$ est compatible avec 8 groupes d'espace, mais l'isotypie avec $BaFeF_5$ (3), dont la structure a été étudiée par R. von der Mühll, J. Galy et S. Andersson (4) permet de ne retenir

TABLEAU I.

GaF_3 (moles %).	$t° \pm 5°$ C.	
0	F 1400	SrF_2
37,5	835 (déc.)	$Sr_5Ga_3F_{19}$
40	835	Péritectique P
44,5	790	Eutectique E_1
50	F 812	$SrGaF_5$
58,5	775	Eutectique E_2

TABLEAU II.

$Sr_5Ga_3F_{19}$. d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	h k l	$SrGaF_5$. d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
7,10	4	2 0 0	7,18	5
4,79	2	2 1 1	4,80	3
4,49	4	3 1 0	4,52	5
3,973	2	3 0 1	3,99	2
3,636	36	0 0 2	3,646	59
3,553	22	4 0 0	3,581	40
3,463	48	3 2 1	3,485	32
–	–	1 1 2	3,425	32
3,349	22	3 3 0	3,375	27
3,237	57	2 0 2	3,237	12
3,179	67	4 2 0	3,204	71
3,116	100	4 1 1	3,134	100
2,945	40	2 2 2	2,948	9
2,825	2	3 1 2	2,831	6
2,647	9	5 0 1	2,662	10
–	–	4 0 2	2,549	4
2,480	14	5 2 1	2,495	10
2,463	7	3 3 2	2,471	20
2,437	2	5 3 0	–	–
{ 2,391	5	1 0 3	–	–
{ –	–	4 2 2	–	–
2,367	5	6 0 0	2,384	4
2,264	6	2 1 3	–	–
2,247	12	6 2 0	2,263	20
2,223	3	6 1 1	2,236	4
2,211	9	5 1 2	–	–
2,124	14	5 4 1	2,136	6
2,064	19	3 2 3	2,068	9
2,034	19	6 3 1	2,045	19
2,024	13	5 3 2	–	–
{ 1,983	46	4 1 3	–	–
{ –	–	6 0 2	–	–
1,971	16	6 4 0	1,985	39
1,955	3	7 0 1	–	–
1,911	–	6 2 2	–	–
1,885	15	7 2 1	1,895	12
1,866	3	7 3 0	1,882	3
1,844	16	5 0 3	1,851	9
1,818	9	0 0 4	1,818	20
1,786	9	1 1 4	{ –	–
–	–	8 0 0	{ 1,789	6
1,766	2	6 5 1	–	–
1,759	5	2 0 4	1,765	14

que le seul groupe C_4^5. $SrGaF_5$ fond avec congruence, F 812 ± 5°C, le maximum correspondant est très aplati, et le domaine de cristallisation très réduit.

$Sr_5Ga_3F_{19}$, composé nouveau, est aussi quadratique : $a = 14{,}22$ Å, $c = 7{,}27_2$ Å, $d_{24} = 4{,}48$, soit quatre motifs par maille, la même règle d'existence $h + k + l = 2n$ est relevée; $Sr_5Ga_3F_{19}$ donne SrF_2 cristallisé par réaction péritectique à 835 ± 5°C. Ce type de fluorure ternaire, correspondant au rapport molaire $GaF_3/SrF_2 = 3/5$, est rencontré pour la première fois dans l'étude d'un système MF_3-$M'F_2$ (M' = Ca, Sr, Ba, Pb).

Le passage de la maille de $Sr_5Ga_3F_{19}$ à celle de $SrGaF_5$, compte tenu du nombre respectif de motifs par maille : 4 et 16, se fait en compensant le départ d'un atome de strontium par l'insertion d'un atome de gallium et d'un atome de fluor.

$SrGaF_5$ et $Sr_5Ga_3F_{19}$ bien qu'isotypes (tableau II), ne forment pas de cristaux mixtes. Par contre, il est possible de remplacer le cation Sr^{++} par le cation Pb^{++}; nous avons obtenu ainsi, entre $SrGaF_5$ et le composé isotype correspondant du plomb $PbGaF_5$ [(5), (6)] une série continue de cristaux mixtes de formule $(Pb_x, Sr_{1-x})GaF_5$, $0 \leq x \leq 1$. De même, $Sr_5Ga_3F_{19}$ (4 motifs par maille) forme avec le composé isotype $Pb_3(GaF_6)$ [(5), (6)] (6 motifs par maille) une série continue de cristaux mixtes de formule $2\,[Sr_{19(1-x)}Pb_{9x}Ga_6F_{2(19-x)}]$, $0 \leq x \leq 1$. Cela n'est pas surprenant si l'on compare les rayons ioniques $r Sr^{++} = 1{,}16$ Å et $r Pb^{++} = 1{,}18$ Å pour la coordinence 6, dans la classification établie par R. D. Shannon et C. T. Prewitt (7).

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) W. Pugh. *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1959.

(2) J. Ravez, J. Grannec, J. Portier et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 64.

(3) J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1325.

(4) R. von der Mühll, J. Galy et S. Andersson, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 569.

(5) J. Chassaing et A. Erb, *Comptes rendus*, 270, *série* C, 1970, p. 949.

(6) J. Grannec et J. Ravez, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1753.

(7) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, 25 B, 1969, p. 925.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux composés fluorés ferrimagnétiques à structure wébérite.* Note (*) de Mme **Rebecca Cosier**, MM. **Anthony Wise**, **Alain Tressaud**, **Jean Grannec**, **Roger Olazcuaga** et **Josik Portier** présentée par M. Henri Moureu.

Une nouvelle série de phases de structure wébérite et de formule $Na_2M^{II}Fe^{III}F_7$ (M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni) ou $Na_2Ni^{II}Co^{III}F_7$ a été préparée et étudiée par voie radiocristallographique. La présence des ions M^{2+} et Fe^{3+} ou Co^{3+} dans deux sous-réseaux différents laissait prévoir des propriétés magnétiques, que confirment les mesures effectuées sur Na_2NiFeF_7.

Les phases de formule $A_2B_2X_7$ (X = O, F, OH, ...) répondent essentiellement à deux types de structure : le type pyrochlore et le type wébérite. Si de nombreuses phases pyrochlore ont été étudiées, le nombre de phases wébérite connues jusqu'ici est au contraire relativement limité. L'étude structurale du minéral Na_2MgAlF_7 a été effectuée en 1944 par A. Byström (1) et jusqu'à présent seul un article de J. Chassaing signalait des composés fluorés isotypes : $Na_2MgM^{III}F_7$ (M^{III} = Ga, In, Sc, V, Cr, Fe) (2).

Cette Note est relative à la préparation et à l'étude cristallographique d'une nouvelle série de wébérites de formule $Na_2M^{II}Fe^{III}F_7$ (M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni) ou $Na_2Ni^{II}Co^{III}F_7$ que nous avons été amenés à étudier dans le cadre d'un travail entrepris à Bordeaux et aux Laboratoires de Recherche « Mullard » sur les propriétés structurales et magnétiques des composés fluorés des éléments de transition [(3) à (6)].

Les composés du fer sont obtenus en tubes d'or scellés sous argon par synthèse directe à partir des fluorures élémentaires à des températures comprises entre 600 et 800°C. Na_2NiCoF_7 est préparé en nacelle de nickel à 600°C par interaction des fluorures NaF, NiF_2 et CoF_3 sous atmosphère de fluor dilué dans de l'azote. Il est difficile d'éviter la présence de traces de $NaMF_3$, Na_3FeF_6 ou $Na_5Fe_3F_{14}$.

Les phases Na_2MFeF_7 et Na_2NiCoF_7 cristallisent dans le système orthorhombique (tableau). Les extinctions observées sur diffractogrammes

Tableau.

Composé.	a (Å).	b (Å).	c (Å).	Couleur.
Na_2MnFeF_7.........	7,33 ± 0,02	10,52 ± 0,02	7,44 ± 0,02	Beige
Na_2FeFeF_7.........	7,31 ± 0,02	10,38₅ ± 0,02	7,48 ± 0,02	Brun
Na_2CoFeF_7........	7,32₅ ± 0,02	10,40₅ ± 0,02	7,40₅ ± 0,02	Rose
Na_2NiFeF_7........	7,23 ± 0,02	10,32 ± 0,02	7,46 ± 0,02	Vert pâle
Na_2NiCoF_7........	7,20 ± 0,02	10,24 ± 0,02	7,40 ± 0,02	Brun

de poudre sont compatibles avec celles du groupe spatial C_{2v}^{20}, $I\,mm2$ caractéristique de la wébérite.

La structure des phases Na_2MFeF_7 comporte un réseau tridimensionnel d'octaèdres fluorés fortement distordus (MF_6) et (FeF_6). Par analogie avec la wébérite elle-même on peut penser que les ions M^{2+} occupent les sites (4 *c*) et les ions Fe^{3+} les sites (4 *d*). Les octaèdres (MF_6) mettraient

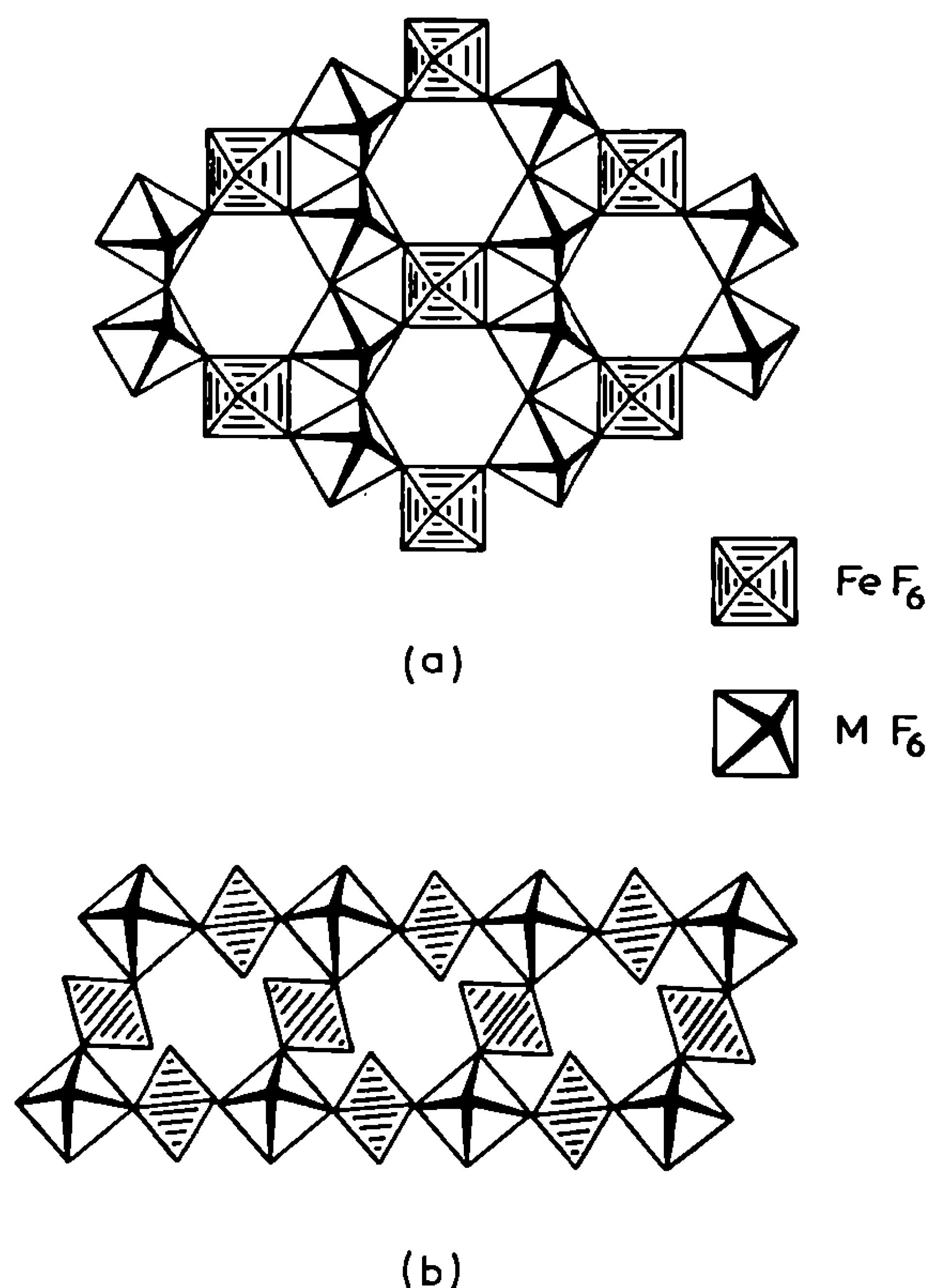


Fig. 1.

(*a*) Projection idéalisée des couches d'octaèdres sur le plan (011).
(*b*) Connexion des couches par les octaèdres (FeF_6).

en commun alors tous leurs sommets avec les octaèdres adjacents, tandis que les octaèdres (FeF_6) ne partageraient que quatre de leurs sommets. La structure peut être décrite comme une succession de couches parallèles au plan (011) composées d'octaèdres (MF_6) et (FeF_6) (*fig.* 1 *a*). Ces couches idéalisées rappellent les agencements d'octaèdres observés au sein des phases hexagonales $M_xFeF_3\alpha$ [(7), (8)] ; elles s'en distinguent cependant par l'environnement des octaèdres (FeF_6). Les couches successives sont liées entre elles par l'intermédiaire d'octaèdres (FeF_6) (*fig.* 1 *b*).

La présence d'ions paramagnétiques différents dans deux sous-réseaux distincts permettait d'espérer des propriétés ferrimagnétiques. Nous avons étudié les propriétés magnétiques du composé du nickel de 4,2

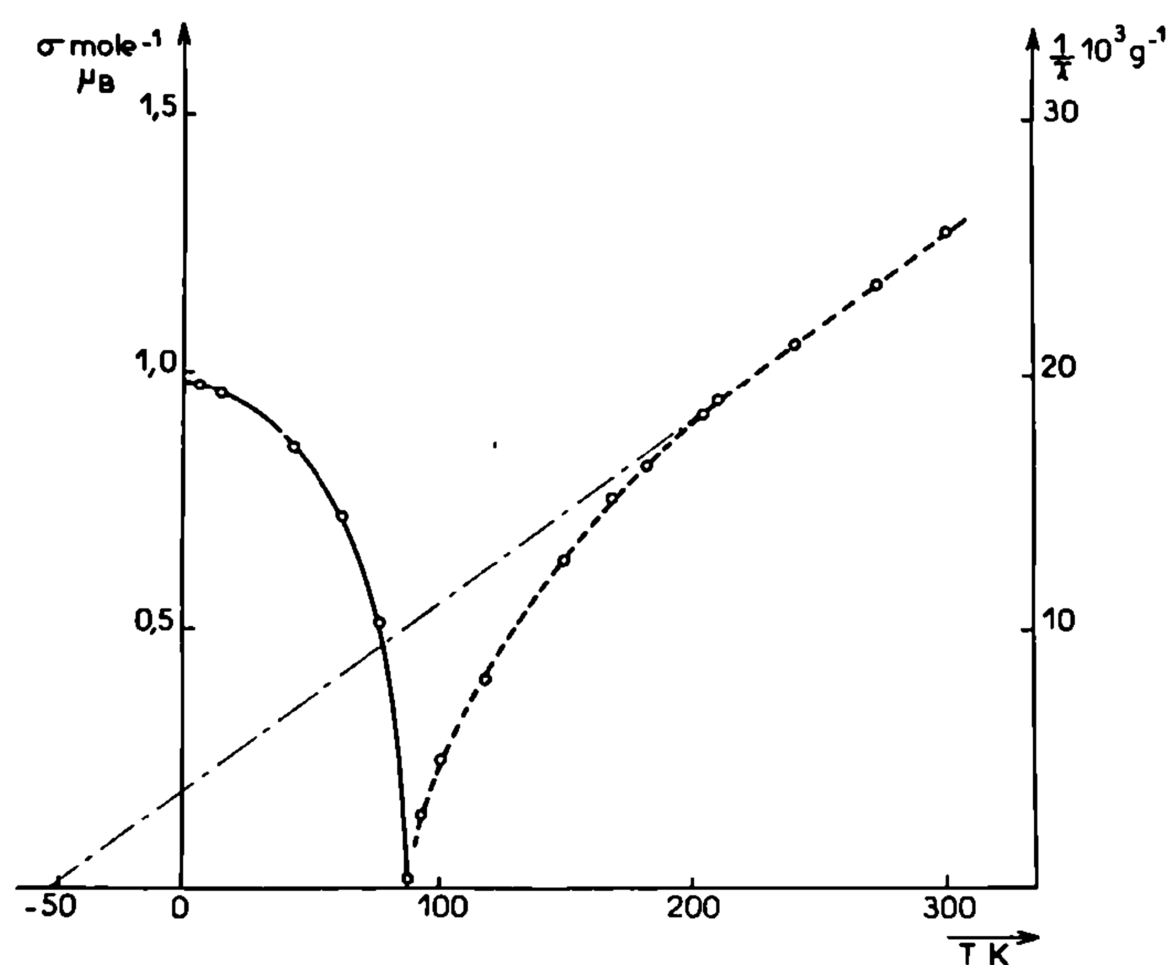


Fig. 2. — Variation de l'aimantation à champ nul et de l'inverse de la susceptibilité de Na_2NiFeF_7 : σ (———), $1/\chi$ (- -).

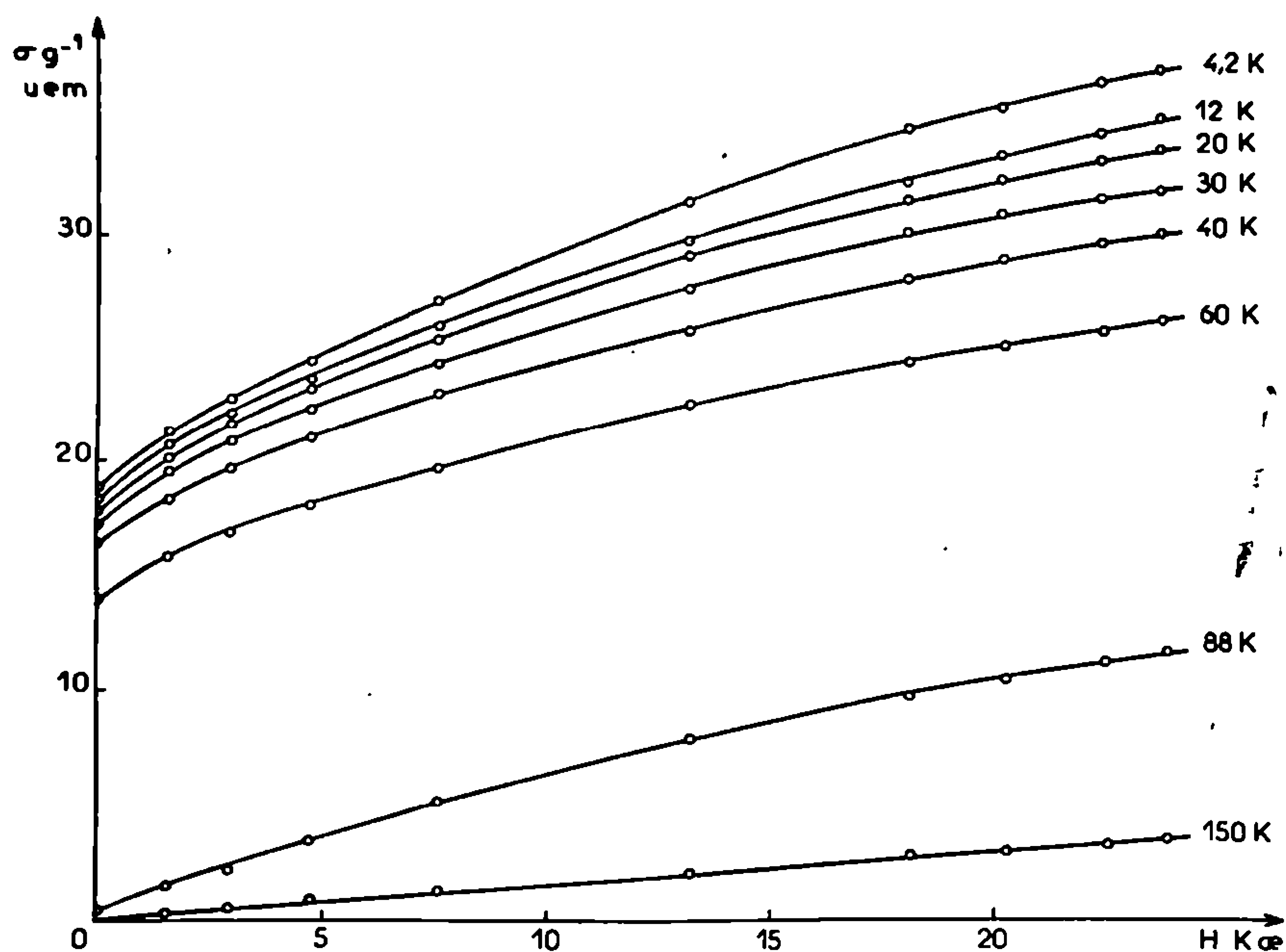


Fig. 3. — Variation du moment magnétique de Na_2NiFeF_7 avec le champ appliqué.

à 300K dans un champ magnétique pouvant atteindre 24 000 Oe ([8]). Na_2NiFeF_7 est ferrimagnétique comme le montre la variation de l'inverse de la susceptibilité avec la température (*fig.* 2). La variation de l'aimantation à champ nul a permis de déterminer le point de Curie ($\theta_c = 90$ K). En dessous de 90K nous n'avons pu atteindre le moment à saturation

même à champ maximal (*fig.* 3). La température de Curie de Na_2NiCoF_7 est de l'ordre de 130 K. Il est difficile, compte tenu de l'absence de saturation à basse température et de la complexité de la structure cristallographique, de préciser la nature exacte des couplages magnétiques.

Les fluorures ferrimagnétiques connus jusqu'ici sont relativement peu nombreux. Deux types seulement avaient été mis en évidence : les phases $Na_5M_3^{III}F_{14}$ (M^{III} : élément de transition) isotypes de la chiolithe $Na_5Al_3F_{14}$ [10] et les phases de type $BaTiO_3$ hexagonal [[11], [12], [13]]. La wébérite constitue donc un nouveau type de structure à caractère ferrimagnétique.

(*) Séance du 29 juin 1970.

[1] A. BYSTRÖM, *Arkiv för Kem.*, 18 B, 1944, p. 1.
[2] J. CHASSAING, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2188.
[3] J. PORTIER, A. TRESSAUD, R. DE PAPE et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 3, 1968, p. 433.
[4] J. PORTIER, A. TRESSAUD, R. DE PAPE et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1711.
[5] A. TRESSAUD, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1969.
[6] J. PORTIER, A. TRESSAUD, J.-L. DUPIN et R. DE PAPE, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 45.
[7] R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4527.
[8] R. DE PAPE, A. TRESSAUD et J. PORTIER, *Mat. Res. Bull.*, 3, 1968, p. 753.
[9] Les mesures magnétiques ont été effectuées au Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal de Grenoble.
[10] K. KNOX et S. GELLER, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 771.
[11] K. KNOX, R. FUKUDA et S. IIDA, *J. Phys. Soc. Japan*, 22, 1967, p. 333.
[12] M. W. SHAFER, T. R. MC GUIRE, B. E. ARGYLAND et B. J. FAN, *Appl. Phys. Lett.*, 10, 1967, p. 202.
[13] J. PORTIER, A. TRESSAUD, R. PAUTHENET et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1329.

(R. C. et A. W. :
Mullard Research Laboratories,
Redhill, Surrey, England;
A. T., J. G., R. O. et J. P. :
Service de Chimie minérale structurale
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*)

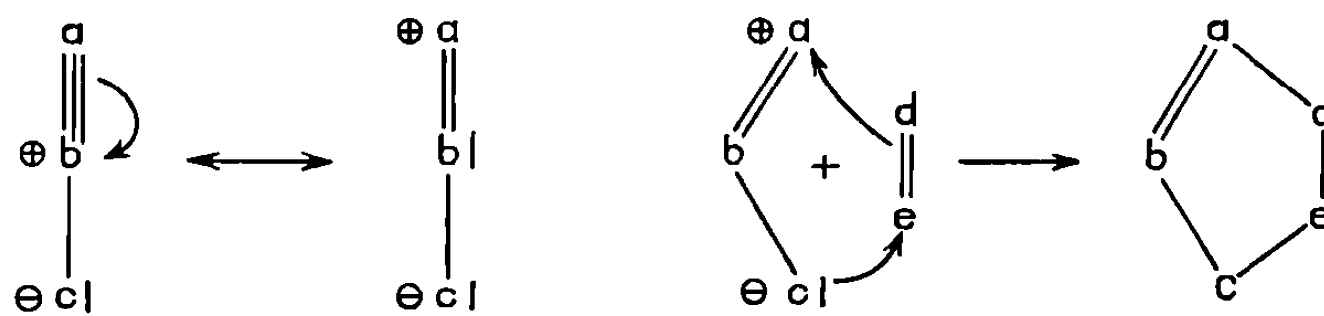
CHIMIE ORGANIQUE. — *Activité dipolarophile-1.3 des cyanates d'azophénols.*

Note (*) de M. **Mir Hedayatullah**, Mlle **Hiroko Iida** et M. **Léon Denivelle**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons examiné l'activité dipolarophile-1.3 du cyanato-4 diméthyl-3.5 azobenzène vis-à-vis de l'azoture de sodium, du diazoacétate d'éthyle et de la diphénylnitrone et isolé respectivement, un tétrazole-1.2.3.4 (II), un triazole-1.2.3 (VI) et une oxadiazoline-1.2.4 (VII), substitués.

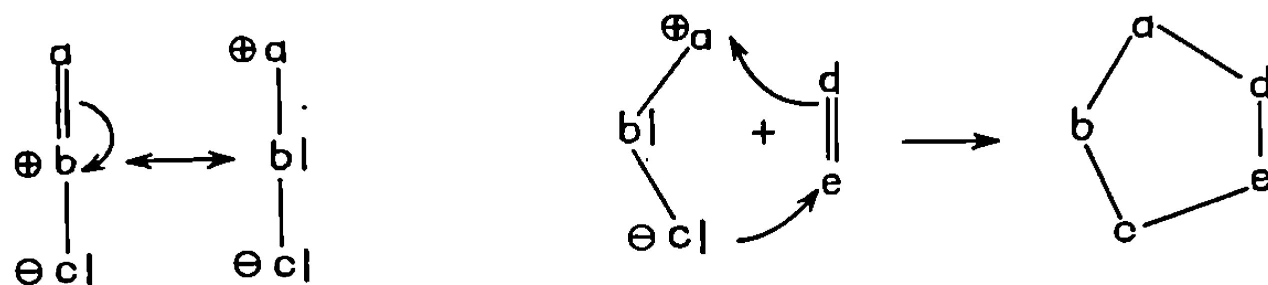
La cycloaddition dipolaire-1.3 dont le concept a été introduit par L. I. Smith en 1938 [1], a été développée et généralisée par R. Huisgen et ses collaborateurs [2]. Selon ces auteurs, le mécanisme d'une cycloaddition dipolaire-1.3 avec formation d'un hétérocycle à cinq chaînons correspondrait à une addition concertée donc à une réaction en une étape [[3], [4]] et non, comme l'a proposé plus récemment R. A. Firestone [5], à la formation d'un biradical intermédiaire, donc à une réaction en deux étapes.

A. Système dipolaire-1.3 avec double liaison :

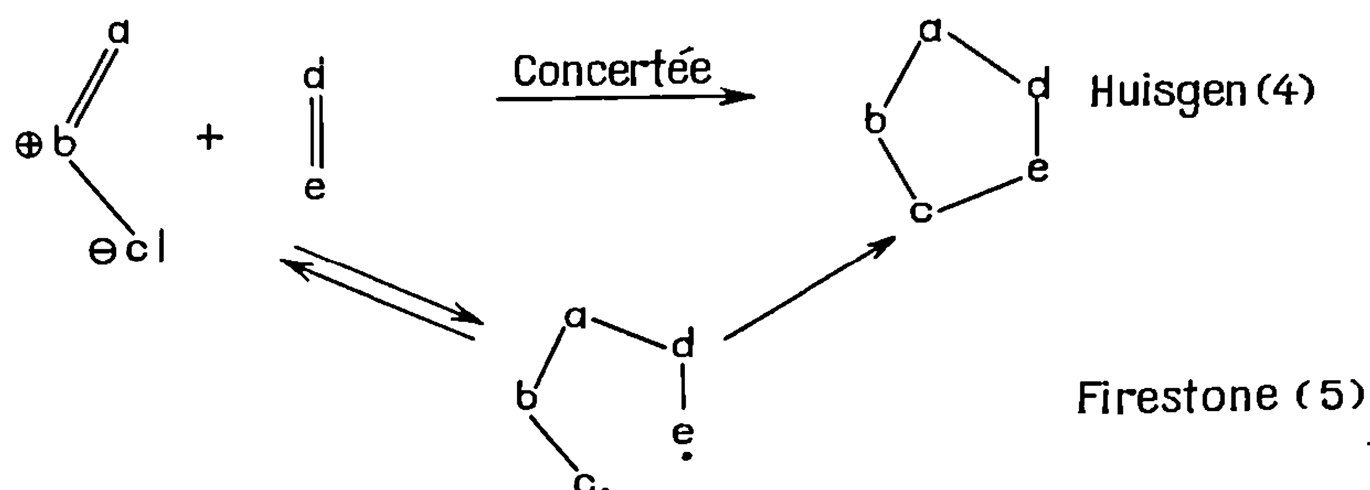


b = N

B. Système dipolaire-1.3 sans double liaison :

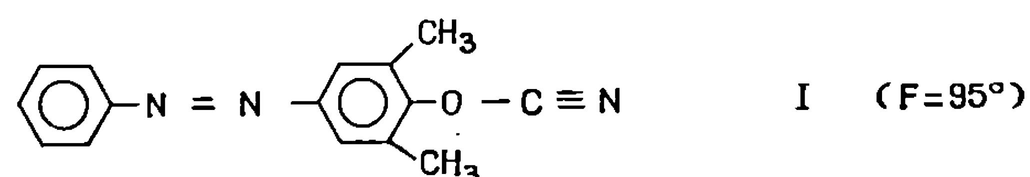


b = N ou O

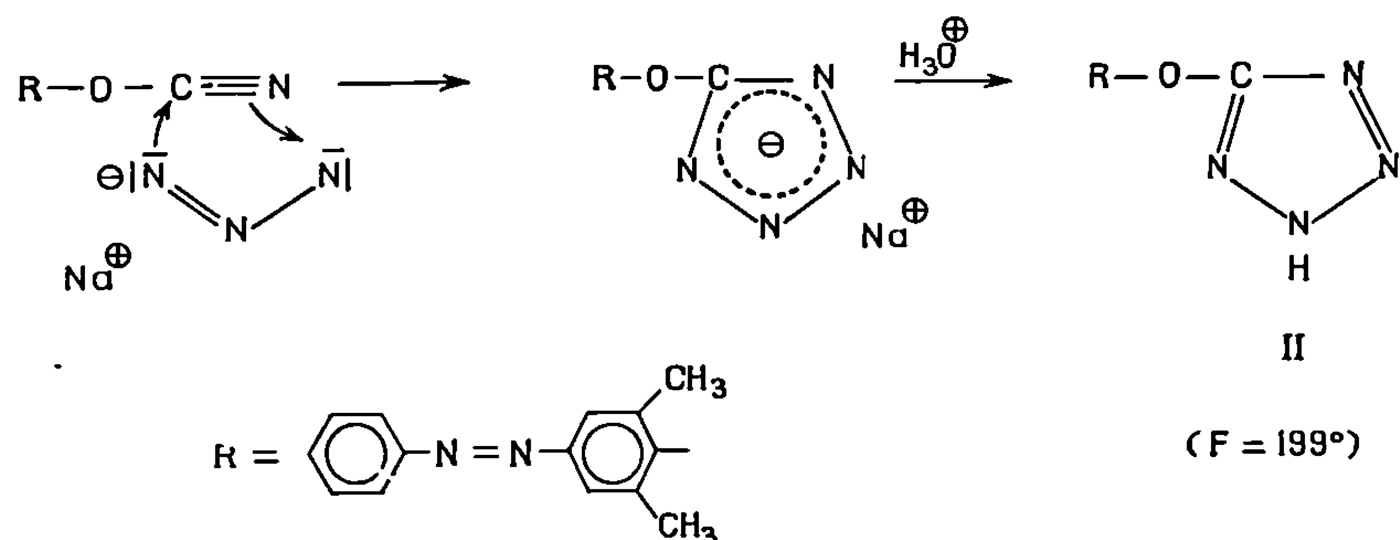


L'activité dipolarophile-1.3 du groupe C≡N dans les esters cyaniques a été examinée, d'une part par E. Grigat, R. Pütter et E. Mühlbauer [6] et, d'autre part, par D. Martin et A. Weise [7].

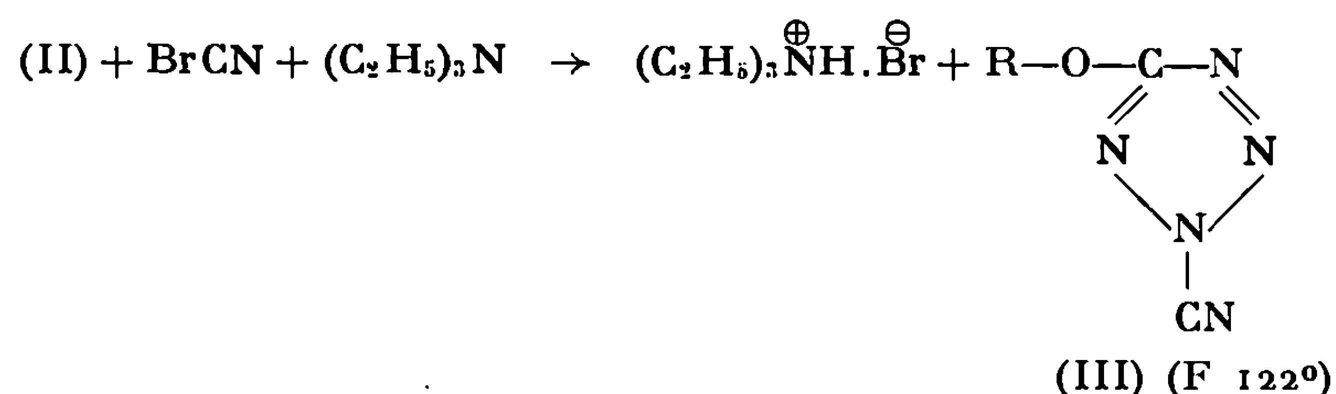
Nous avons repris cette étude au cours de nos recherches sur la réactivité des cyanates d'azophénols [8] et nous avons examiné l'action de quelques agents de cycloaddition dipolaire-1.3 tels que l'azoture de sodium, le diazoacétate d'éthyle et la diphényl-N.C-nitrone, sur un cyanate légèrement encombré, le cyanato-4 diméthyl-3.5 azobenzène (I) que nous avons obtenu avec un rendement de 96 % par action d'une quantité stœchiométrique de bromure de cyanogène sur un mélange équimoléculaire d'hydroxy-4 diméthyl-3.5 azobenzène et de triéthylamine en solution acétonique à 0° [9].



Nous avons observé tout d'abord qu'en mettant en contact une solution acétonique du cyanate (I) avec une solution hydroacétonique d'azoture de sodium à 0° pendant 30 mn, puis en chauffant pendant 1 h à 60°, on aboutit au dérivé sodé de l'aroxy-5 tétrazole attendu qui, par action de l'acide chlorhydrique dilué, conduit à l'aroxy-5 tétrazole libre (II) avec un rendement de 34 %.

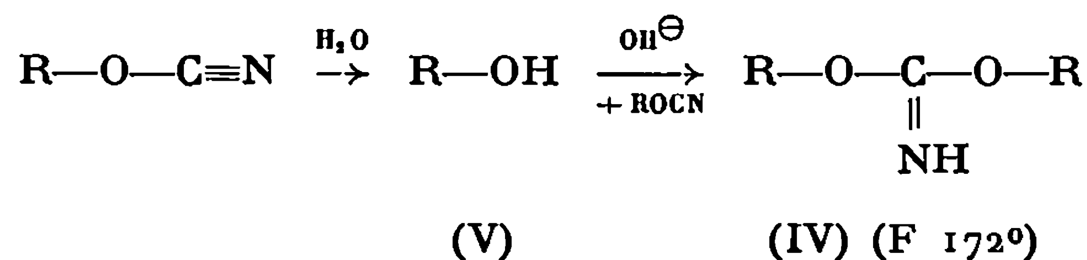


Le [p-phénylazo-O.O′ diméthylphénoxy]-5 tétrazole-1.2.3.4 (II), en solution dans un mélange de chloroforme et d'éther absolus, soumis à l'action du bromure de cyanogène en présence de triéthylamine, à la

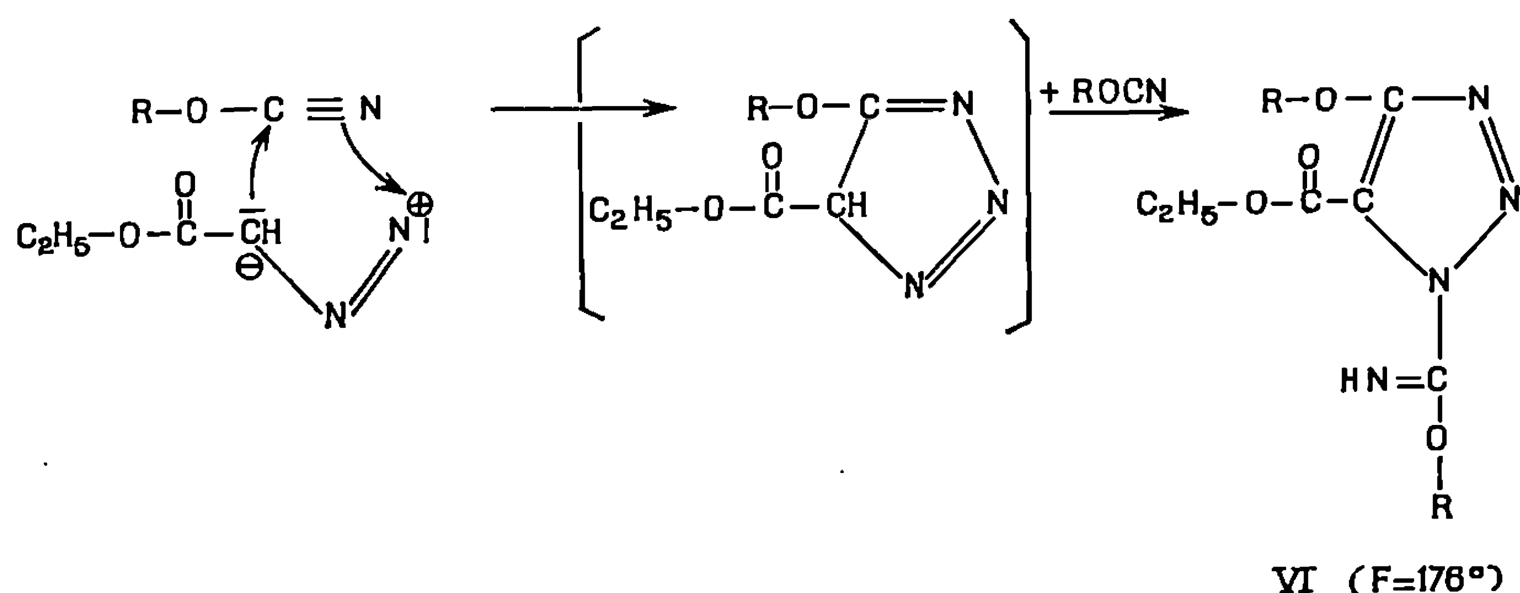


température ordinaire, conduit au [*p*-phénylazo-O.O′ diméthylphénoxy]-5 cyano-2 tétrazole-1.2.3.4 (III), avec un rendement de 77 %.

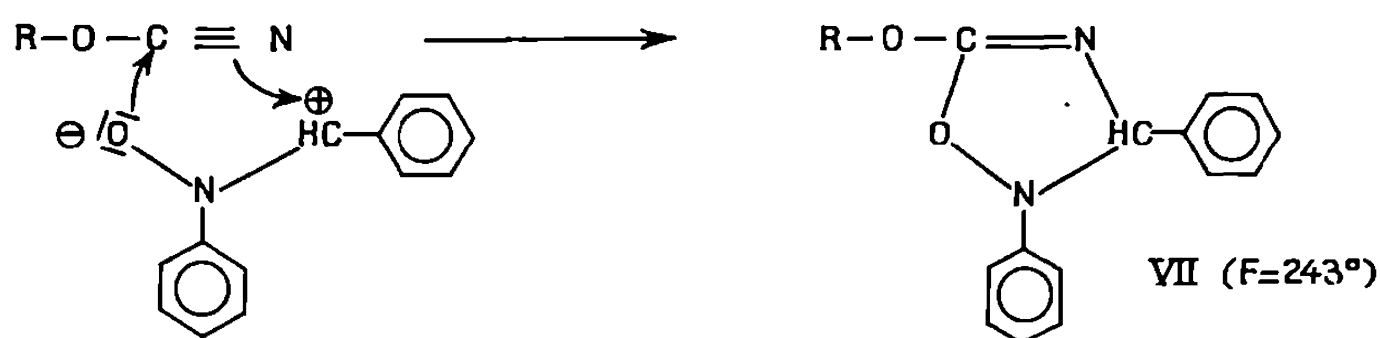
Signalons que dans la réaction entre l'azoture de sodium et l'ester cyanique (I), on note la formation concomitante de l'iminocarbonate de phénylazo-4 diméthyl-2.6 phényle (IV), qui prend naissance par action sur le cyanate (I) de l'hydroxy-4 diméthyl-3.5 azobenzène (V) résultant de sa scission hydrolytique.



Nous avons ensuite noté que l'action d'un autre agent de cycloaddition dipolaire-1.3, le diazoacétate d'éthyle, sur le cyanate (I) en solution dans le dioxanne à ébullition pendant une quinzaine d'heures, aboutit à un aroxy-4 aroxycarbimidoyl-1 éthoxycarbonyl-5 triazole-1.2.3 (VI), avec un rendement de 46 %.



Il nous est apparu enfin, que le cyanate (I) réagit avec la diphényl-N.C-nitrone en solution benzénique vers 50° pour donner naissance à une aroxy-5 diphényl-2.3 Δ^4-oxadiazoline-1.2.4 (VII), avec un rendement de 50 %.



Les résultats de l'analyse élémentaire et l'étude spectrophotométrique dans l'infrarouge des différents composés synthétisés dans ce travail, confirment la structure qui leur est assignée.

(*) Séance du 22 juin 1970.

(1) L. I. Smith, *Chem. Rev.*, 23, 1938, p. 193.
(2) R. Huisgen, *Angew. Chem. Ed. int.*, 2, 1963, p. 565 et 633.
(3) R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 357.
(4) R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2291.
(5) R. A. Firestone, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2285.
(6) E. Grigat, R. Pütter et E. Mühlbauer, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 3777.
(7) D. Martin et A. Weise, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 317.
(8) M. Hedayatullah, A. Nunes, A. Binick et L. Denivelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2729.
(9) M. Hedayatullah, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1572.

(Laboratoire de Chimie tinctoriale, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, *rue Saint-Martin,* 75-*Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'addition radicalaire de thiols sur le cyclooctène et quelques composés allyliques cyclaniques en présence de peroxyde de diterbutyle comme agent amorceur.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Pabiot** et **Robert Paillaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de réactions d'addition de thiols et esters de thiols, par voie radicalaire sur quelques allylcyclanes et le cyclooctène. Les radicaux libres amorceurs étaient produits par la décomposition par thermolyse du peroxyde de diterbutyle.

Nous avons précédemment indiqué, qu'il était possible de fixer sur la liaison oléfinique de dérivés allyliques par voie radicalaire des composés organiques du soufre tels que thiols et esters de thiols, par l'intermédiaire de radicaux libres produits par thermolyse du peroxyde de diterbutyle.

La réaction d'addition est la suivante :



$$R—SH + R'—CH_2—CH=CH_2 \rightarrow R'—CH_2—CH_2—CH_2—S—R$$

Les rendements sont en général très satisfaisants. Il nous a semblé intéressant de poursuivre cette étude et de la généraliser, car, si des travaux nombreux ont été entrepris sur les liaisons vinyliques, par contre il n'existe dans la littérature que peu d'exemples d'additions radicalaires sur les composés cyclaniques et leurs dérivés allyliques, en particulier, sur les allylcyclopentane, allylcyclohexane, allylcyclooctane, allyl-triméthyl-3.3.5 cyclohexane et le cyclooctène.

Les dérivés allyliques ont été préparés par la méthode de Tiffeneau ([1]) à partir des bromures de cyclanes correspondants; il nous a paru intéressant d'obtenir le bromure de cyclooctyle, à partir du cyclooctène, par addition d'acide bromhydrique par voie radicalaire en présence de peroxyde de diterbutyle, le rendement obtenu était de l'ordre de 85 %.

Les radicaux libres, amorceurs étaient produits par décomposition, par thermolyse du peroxyde de diterbutyle.

Nous avons utilisé les thiols suivants : acide thioglycolique, thioglycolate de méthyle, acide thiolactique, thioglycol, thiophénol, acide thioacétique.

Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants :

Dérivés allyliques.

Produits.	É (°C/mm Hg).	n_D (°C).	Rdt %.
Allycyclopentane	123-124/760	1,4420 (26)	52
Allylcyclohexane	46/16	1,4520 (23)	50
Allylcyclooctane	93/18	1,4738 (25)	40
Allyl-triméthyl-3.3.5 cyclohexane (*trans*)	78-80/18	1,4528 (25)	60
Allyl-triméthyl-3.3.5 cyclohexane (*cis*)	84/21	1,4530 (25)	30
Allylcycloheptane	63/13	1,4652 (22)	45

Additions sur l'allylcyclopentane.

Produits.	É (°C/mm Hg).	n^{D} (°C).	Rdt %.
Acide (cyclopentyl-3 propyl)-1 thioéthanoïque.	156-158/$_{0,2}$	1,5031 (23)	50
(Cyclopentyl-3 propyl)-1 thioéthanoate de méthyle	112/$_{0,3}$	1,4869 (23)	65
Acide (cyclopentyl-3 propyl)-1 thio-2 propanoïque	168-170/$_{0,2}$	1,4970 (25)	60
(Cyclopentyl-3 propyl)-1 thioéthanol	148-150/$_{0,3}$	1,5125 (23)	21
(Cyclopentyl-3 propyl)-1 thiobenzène	120-122/$_{0,2}$	1,5590 (23)	72
Acétate de S (cyclopentyl-3 propyl-1)	90-92/$_{0,2}$	1,4900 (23)	60

Addition sur l'allylcyclohexane.

Produits.	É (°C/mm Hg).	n_{D} (°C).	Rdt %.
Acide (cyclohexyl-3 propyl)-1 thioéthanoïque..	164-166/$_{0,2}$	1,5058 (23)	63
(Cyclohexyl-3 propyl)-1 thioéthanoate de méthyle	120-122/$_{0,3}$	1,4905 (23)	80
Acide (cyclohexyl-3 propyl)-1 thio-2 propanoïque	164/$_{0,4}$	1,4990 (25)	52
(Cyclohexyl-3 propyl)-1 thioéthanol	152-154/$_{0,3}$	1,5100 (23)	40
(Cyclohexyl-3 propyl)-1 thiobenzène	132/$_{0,2}$	1,5610 (23)	90

Additions sur l'allylcyclooctane.

Produits.	É (°C/mm Hg).	n_{D} (°C).	Rdt %.
Acide (cyclooctyl-3 propyl)-1 thioéthanoïque..	200-202/$_{0,1}$	1,5160 (23)	60
(Cyclooctyl-3 propyl)-1 thioéthanoate de méthyle	142/$_{0,3}$	1,5000 (23)	70
Acide (cyclooctyl-3 propyl)-1 thio-2 propanoïque	186-188/$_{0,2}$	1,5100 (25)	64
(Cyclooctyl-3 propyl)-1 thioéthanol	190-192/$_{0,3}$	1,5259 (23)	16
(Cyclooctyl-3 propyl)-1 thiobenzène	166-168/$_{0,2}$	1,5648 (25)	70

*Additions sur l'allyl-triméthyl-*3.3.5 *cyclohexane* (trans).

Produits.	É (°C/mm Hg).	n_{D} (°C).	Rdt %.
Acide [(triméthyl-3.3.5 cyclohexyl)-3 propyl]-1 thioéthanoïque	170-173/$_{0,8}$	1,4960 (24)	66
[(Triméthyl-3.3.5 cyclohexyl)-3 propyl]-1 thioéthanoate de méthyle	130-131/$_{0,1}$	1,4840 (24)	74
Acide [(triméthyl-3.3.5 cyclohexyl)-3 propyl]-1 thio-2 propanoïque	170-172/$_{0,2}$	1,4929 (25)	70
[(Triméthyl-3.3.5 cyclohexyl)-3 propyl]-1 thioéthanol	149-150/$_{0,2}$	1,5030 (22)	36
[(Triméthyl-3.3.5 cyclohexyl)-3 propyl]-1 thiobenzène	145-147/$_{1}$	1,5460 (23)	74
Acétate de S (triméthy-3.3.5 cyclohexyl)-3 propyl-1	116/$_{0,5}$	1,4878 (23)	66

Additions sur l'allyl-triméthyl-3.3.5 *cyclohexane* (cis).

Produits.	É (°C/mm Hg).	n_D (°C).	Rdt %.
Acide [(triméthyl-3.3.5 cyclohexyl)-3 propyl]-1 thioéthanoïque	188/0,5	1,4988 (23)	40
[(Triméthyl-3.3.5 cyclohexyl)-3 propyl]-1 thioéthanoate de méthyle	130-131/0,1	1,4841 (23)	56
[(Triméthyl-3.3.5 cyclohexyl)-3 propyl]-1 thioéthanol	136-138/0,1	1,5028 (23)	20
[(Triméthyl-3.3.5 cyclohexyl)-3 propyl]-1 thiobenzène	135-137/0,1	1,5479 (23)	71
Acétate de S (triméthyl-3.3.5 cyclohexyl)-3 propyl-1	114/0,1	1,4870 (23)	60

Additions sur le cyclooctène.

Produits.	É (°C/mm Hg).	n_D (°C).	Rdt %.
Acide cyclooctyl-thioéthanoïque	180/1	1,5209 (23)	61
Cyclooctyl-thio-éthanoate de méthyle	130-131/0,3	1,5038 (23)	70
Cyclooctyl-thio-2 propanoïque	182-184/0,4	1,5155 (23)	30
Cyclooctyl-thioéthanol	160/0,3	1,5278 (23)	19
Cyclooctyl-thiobenzène	144-146/0,2	1,6000 (23)	25

(*) Séance du 22 juin 1970.

(1) TIFFENEAU, *Comptes rendus*, 139, 1904, p. 482.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* (1) : *funtumine, holamine, bokitamine et androstadiène-1.4 ol-12 β dione-3.17, isolées des feuilles d'un* Halorrhena *sp. du Cameroun.* Note (*) de MM. Samuel Nellé, Géorges Charles, André Cavé et Robert Goutarel, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

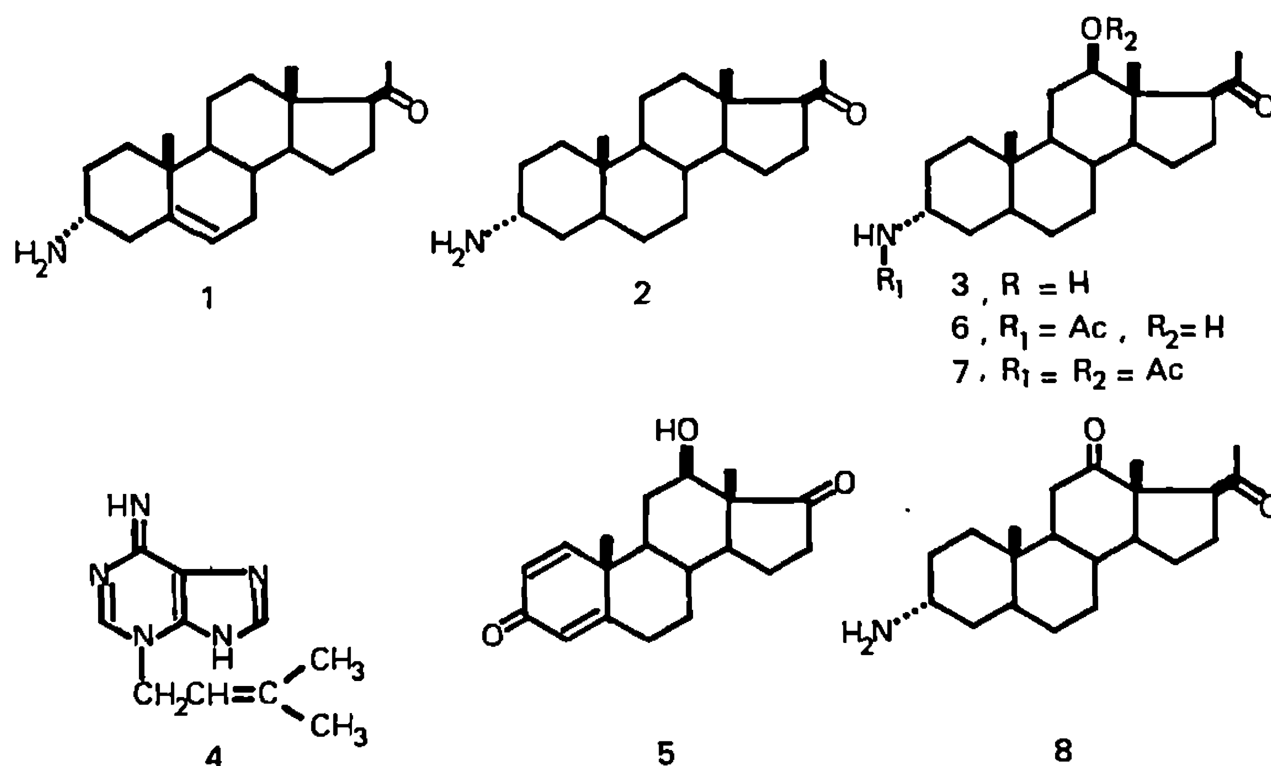
On a retiré des feuilles d'un *Holarrhena* de la région de Bokito (Cameroun) la funtumine, l'holamine et un nouvel alcaloïde, la bokitamine, amino-3α hydroxy-12β prégnane-5α one-20, ainsi qu'un nouveau stéroïde du groupe de l'androstane, l'androstadiène-1.4 ol-12β dione-3.17. Cet *Holarrhena* sp. (*H. wulfsbergii* Stapf ?) apparaît comme chimiquement différent d'un autre *Holarrhena* africain, *H. floribunda* (G. Don) Dür. et Schinz.

L'intérêt présenté par les alcaloïdes des feuilles de l'*Holarrhena floribunda* (G. Don) Dür. et Schinz., espèce essentiellement africaine, a conduit à une étude systématique des feuilles des différents *Holarrhena* du Cameroun. Des feuilles d'un *Holarrhena* sp. (*H. wulfsbergii* Stapf ?) de la région de Bokito, nous avons isolé : l'*holamine*, 1, un des alcaloïdes majeurs de *H. floribunda* (2), la *funtumine*, 2, alcaloïde majeur du *Funtumia latifolia* (3), et une nouvelle base à laquelle nous donnons le nom de *bokitamine*, 3, ainsi qu'un dérivé de l'adénine, la *triacanthine*, 4, caractérisée précédemment dans les feuilles de *H. floribunda* (4), et un nouveau stéroïde dont la structure a été établie comme étant l'androstadiène-1.4 ol-12 β dione-3.17, 5.

La bokitamine, 3, cristallise de l'acétate d'éthyle, F 191°. Le spectre infrarouge de son chlorhydrate présente les bandes d'absorption caractéristiques d'un chlorhydrate d'amine primaire à 3 420 et 2 040 cm^{-1}, d'une fonction cétone à 1690 cm^{-1} et d'un alcool à 3 240 cm^{-1}. Le spectre de masse ($M^+ = 333$, $C_{21}H_{35}O_2N$) est caractérisé par les pics à *m/e* 56 et 82 d'un groupe amino-3 dans un stéroïde ne comportant pas de double liaison Δ^5. Le spectre de RMN indique qu'il s'agit d'un dérivé du prégnane-5α : *s* à 0,78 (CH_3 19), *s* à 0,70 (CH_3 18), absence de proton oléfinique, *s* à 2,20 ($CO—CH_3$). Dans le spectre de RMN de la N-acétylbokitamine, 6, $C_{23}H_{37}O_3N$, F 247-248°, $[\alpha]_D + 22°,5$ ($CHCl_3$), un signal étroit à 4,10 est caractéristique du proton 3 β équatorial, ce qui détermine la configuration amino-3 α de la bokitamine. La présence d'une fonction alcool secondaire est démontrée par oxydation de la bokitamine ($CrO_3/H_2SO_4/OH_2$) en céto-12 funtumine, 8, $C_{21}H_{33}O_2N$, l'application des règles de Zürcher (5) aux déplacements chimiques des méthyles 18 (0,88) et 19 (0,93) permettant de situer la fonction cétone en 12. Dans les spectres de RMN de la bokitamine et de

la O, N-diacétylbokitamine, 7, $C_{25}H_{39}O_4N$, F 202-204°, le signal du proton 12 α se présente sous la forme d'un quadruplet respectivement à 3,43 et 4,73 (6).

La structure de la bokitamine, amino-3α hydroxy-12β prégnane-5α one-20 est confirmée par comparaison avec un échantillon préparé par G. Greenspan (7) par hydroxylation microbiologique de la funtumine et par désamination, selon la méthode de Ruschig (8), en hydroxy-12β prégnane-5 α dione-3.20 connue (7).



L'androstadiène - 1.4 ol-12 β dione - 3.17, 5, $C_{19}H_{24}O_3$, F 221 - 222°, $[\alpha]_D + 83°$ ($CHCl_3$), cristallise du méthanol; spectre infrarouge : ν (OH) à 3 310 cm^{-1}, ν (CO) (cyclopentanone) à 1740 cm^{-1}, diénone à 1660, 1620 et 1605 cm^{-1}; spectre ultraviolet : λ_{max} 244 nm, ε = 26 000 (diénone homoannulaire); spectre de masse : pics à *m/e* 300 (M^+), 121 et 122; spectre de RMN : 2 *s* 1,03 et 1,26 (CH_3 18 et 19); *q*, 3,80 (H 12 α); *m*, 6,10, *d*, 6,33 (J = 2 Hz) et *d*, 7,08 (J = 2 Hz) (diène-1.4 one-3).

Bien que *H. wulfsbergii* Stapf ait été inclus dans l'espèce *H. floribunda* (G. Don) Dür. et Schinz. (9), l'*Holarrhena* de Bokito se distingue de *H. floribunda* par la présence, dans ses feuilles, de la funtumine et de son dérivé hydroxylé en 12 β, ce qui justifie une séparation chimiotaxinomique des deux espèces. La progestérone avait été isolée des feuilles de *H. floribunda* (10) et l'on notera la présence, tout à fait exceptionnelle dans le règne végétal (11), d'un dérivé de l'androstane dans les feuilles de l'espèce camerounaise.

Les points de fusion sont pris en tube capillaire; les spectres de RMN sont mesurés en solution dans $CDCl_3$; les déplacements chimiques en parties par million (référence zéro : tétraméthylsilane).

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) J.-P. JEANNIOT, X. LUSINCHI, P. MILLIET et J. PARELLO, *Alcaloïdes stéroïdiques*, CVIII (à paraître).

(2) M.-M. JANOT, A. CAVÉ et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 559.

(3) M.-M. JANOT, Q. KHUONG-HUU et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3076.

(4) M.-M. JANOT, A. CAVÉ et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 896.

(5) R. F. ZÜRCHER, *Helv. Chim. Acta*, 6, 1963, p. 2073.

(6) K. TORI et E. KONDO, *Steroids*, 1964, p. 713.

(7) G. GREENSPAN, R. RESS, L. L. SMITH et H. E. ALBURN, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4215.

(8) H. RUSCHIG, W. FRITSCH, J. SCHMIDT-THOMÉ et W. HAEDE, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 883.

(9) M. PICHON, *Mém. Mus. Hist. nat.*, série B, Bot., 1, 1950, p. 1-143.

(10) M. LEBŒUF, A. CAVÉ et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3401.

(11) L. H. ZALKOW, N. I. BURKE et G. KEEN, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 217.

(S. N. et G. C. : *Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique,* B. P. n° 812, *Yaoundé, Cameroun;*

A. C. et R. G. : *Groupe des Laboratoires du C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles,* 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

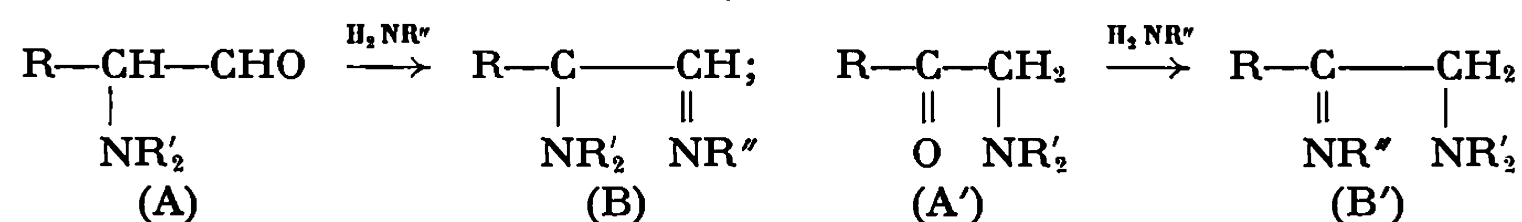
CHIMIE ORGANIQUE. — *α-amino-aldimines et -cétimines : tautomérie amino-imine-ènediamine et isomérisation aminoaldimine-aminocétimine.* Note (*) de M. **Pierre Duhamel**, Mme **Lucette Duhamel** et M. **Jean-Claude Legal**, présentée par M. Henri Normant.

Des α-aminoaldimines et α-aminocétimines ont été préparées par action d'amines primaires sur les α-aminoaldéhydes et α-aminocétones à fonction amine tertiaire. Pour certains termes, la RMN a montré l'existence d'un équilibre avec les formes tautomères ènediamines, et a permis de déceler la présence des formes syn et anti pour les cétimines. Ces observations ont été confirmées par des expériences de deutériation, l'infrarouge et certaines propriétés chimiques.

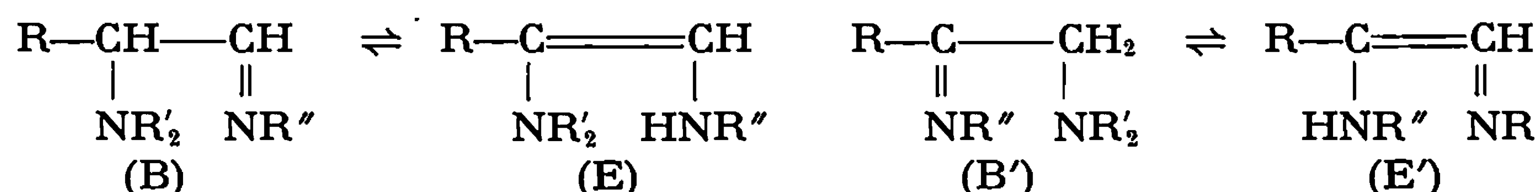
Une isomérisation aminoaldimine ⇌ aminocétimine a été observée en présence d'acide.

Les α-aminoaldimines (B) et les α-aminocétimines (B′) ont été préparées par action des amines primaires sur les α-aminoaldéhydes [(1), (2)] et les α-aminocétones. L'équilibre est déplacé par du tamis moléculaire. (I'_e) a été obtenue par la méthode de Weingarten utilisant $TiCl_4$ (3).

Ces imines sont sensibles à l'humidité et à l'oxydation.



Les méthodes physiques et chimiques dans leur ensemble ont permis de préciser les structures, mais également de déceler pour certains termes la tautomérie amino-imine⇌ènediamine [(B)⇌(E); (B′)⇌(E′)] [*voir* (4) et (5) pour la tautomérie imine-ènamine].



Pour les cétimines (B′), on remarque en RMN un singulet entre 3,0 et $3,5.10^{-6}$ ($-CH_2-N<$); le dédoublement de ce signal pour les termes de la série phénylacétique indique la présence des isomères syn et anti dans des proportions voisines (6); en série linéaire, l'un des deux isomères est prédominant.

La présence simultanée des formes imines et ènediamines a été mise en évidence très nettement par RMN pour les imines de la série phénylacétique [(I) et (I′)]. On observe sur les spectres, en plus des signaux attendus, un singulet vinylique vers 5.10^{-6}, ainsi qu'un signal correspondant à un hydrogène mobile. La proportion de forme ènediamine dépend de la structure, de la nature du solvant et de la température. Elle varie de 5 à 65 %, dans $CDCl_3$ à 35°C, pour les termes étudiés. Elle est favorisée par une

	Aldimines R—CH(NR'_2)—CH=NR". (A) (B)	É (°C/mm Hg).	Rdt %.	IR (cm^{-1}).	RMN (*). H_A.	H_B.	J_{AB} (c/s).
(I)...	Φ—CH(N⬡O)—CH=N—⬡	F 78 (benzène)	91	1670 (nujol)	3,8	7,65	7
(II)..	n C_6H_{11}—CH(N⬡O)—CH=N—⬡	145-146/0,3	70	1670	2,85	7,6	7
(III)..	n C_5H_{11}—CH(N⬡O)—CH=N—n Bu	107-108/0,45	71	1670	2,85	7,55	7
(IV)..	n C_5H_{11}—CH(N⬡)—CH=N—⬡	138-142/0,7	≃ 50	1670	2,85	7,65	7
(V)...	C_2H_5—CH(N⬡O)—CH=N—⬡	119-120/1,2	55	1670	2,80	7,60	7
(VI)..	C_2H_5—CH(N⬡O)—CH=N n—Bu	110-111/1,4	85	1670	2,80	7,55	6,5

	Cétimines R—C(=NR")—$CH_2NR'_2$.	É (°C/mm Hg).	Rdt %.	IR (cm^{-1}).	—CH_2—N< (imine).	>C=C<H (ènediamine).
(I'_a).......	Φ—C(=N—⬡)—CH_2—N⬡O	154/0,6	46	1630-1650	3,3 3,5	4,9 (22 %)
(I'_b).......	Φ—C(=N—⬡)—CH_2—N⬡	152-154/0,7	65	1635-1640	3,32 (41 %)—3,48 (31 %)	5,05 (28 %)
(I'_c).......	Φ—C(=N-n Bu)—CH_2—N$(C_2H_5)_2$	105-106/0,2	58	1645	3,4 (18 %)—3,55 (17 %)	4,7 (65 %)
(I'_d).......	Φ—C(=N-n Bu)—CH_2—N$(CH_3)_2$	103-105/0,75	71	1640-1650	3,30 (51 %)—3,43 (40 %)	5,0 (9 %)
(I'_e).......	Φ—C(=N—CH_3)—CH_2—N$(CH_3)_2$	80/0,4	80	1640-1650	3,25 (53 %)—3,39 (42 %)	4,92 (5 à 8 %)
(II')......	n C_5H_{11}—C(=N—⬡)—CH_2—N⬡O	130-132/0,15	70	1655	3,00	Non décelée
(III')......	n C_5H_{11}—C(=N-n Bu)—CH_2—N⬡O	105/0,5	50	1660	3,00	» »
(IV')......	n C_5H_{11}—C(=N—⬡)—CH_2—N⬡	137-139/0,5	≃ 40	1660	2,95	» »
(V').......	C_2H_5—C(=N—⬡)—CH_2—N⬡O	104-105/0,15	33	1660	3,0	» »
(VI')......	C_2H_5—C(=N-n Bu)—CH_2—N⬡O	91/0,5	35	1660	3,05	» »

(*) « Varian » A 60, solvant : $CDCl_3$, repère interne TMS; température : 35°C.

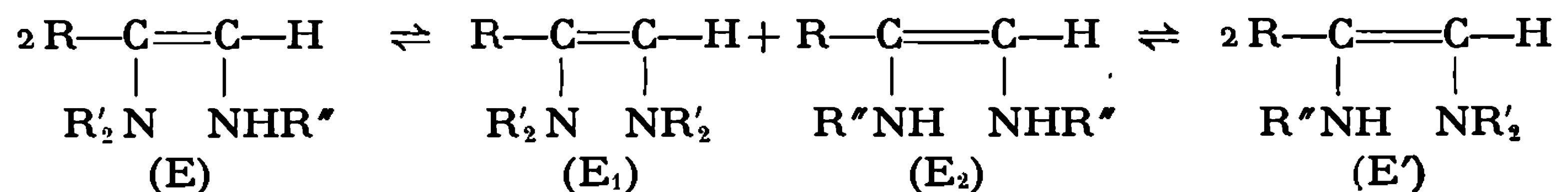
élévation de température. Des expériences de deutériation ont confirmé l'équilibre des deux formes : lorsqu'on effectue le spectre de (I'_c) dans CD_3OD, on observe la disparition rapide des signaux de l'hydrogène vinylique de l'ènediamine et des hydrogènes méthyléniques $\left(-CH_2-\overset{|}{C}=N-\right)$ de l'imine, tandis qu'apparaît un signal d'échange dont l'intensité finale correspond à deux protons.

L'hydrolyse acide de l'aldimine (I) confirme ces observations. A 0°C, elle conduit uniquement à l'aldéhyde aminé attendu (A), alors qu'à température plus élevée, elle fournit en plus une certaine quantité d'aminocétone $\Phi-CO-CH_2-NH(-C_6H_{11})$ isolée sous forme de chlorydrate (36 % à 100°C), et pouvant s'être formée par hydrolyse de (E).

En présence d'acide (CF_3CO_2H, trifluoracétate d'amine), les α-aminoaldimines (B) s'isomérisent partiellement en α-aminocétimines (B'). De même, (B') se transforme partiellement en (B).



Cette réaction a été suivie par chromatographie gazeuse. Dans tous les cas, nous avons mis en évidence la formation de petites quantités d'ènediamine (E_1). Bien que le mécanisme ne soit pas entièrement élucidé, on peut penser que (E_1) est un intermédiaire dans l'isomérisation. Nous avons effectivement constaté que l'action d'amines primaires sur (E_1) conduisait dans certaines conditions à la formation simultanée de (B) et (B'). On peut également envisager une réaction de transamination de (E) et (E') en (E_1) et (E_2) analogue à celle observée pour les ènediamines à fonctions amines tertiaires différentes $R-C(NR'_2)=CHNR''_2$ ([7]) :



Cette isomérisation est à rapprocher de celle des α-aminoaldéhydes en α-aminocétones [(B) → (B')] [([1]), ([2])].

(*) Séance du 15 juin 1970.

([1]) A. Kirrmann, L. Duhamel et P. Duhamel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1732.
([2]) L. Duhamel et P. Duhamel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1999.
([3]) H. Weingarten, J. P. Chapp et W. A. White, *J. O. R. G.*, 1967, p. 3246.
([4]) H. Ahlbrecht, *T. H. L.*, n° 42, 1968, p. 4421-4424.
([5]) H. Ahlbrecht, J. Blecher et F. Kröhnke, *T. H. L.*, n° 6, 1969, p. 439-442.
([6]) G. J. Karabatsos et S. S. Lande, *T. H. L.*, n° 24, 1968, p. 3907-3922.
([7]) (*a*) P. Duhamel, L. Duhamel, J. L. Klein et A. Jarry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3883; (*b*) A. Halleux et H. G. Viehe, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 1726; (*c*) G. Ple, *Thèse de 3e cycle*, Rouen, 1969.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Rouen,
76-*Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'addition des organométalliques intermédiaires de Reformatsky sur la tertiobutyl-4 cyclohexanone.* Note (*)

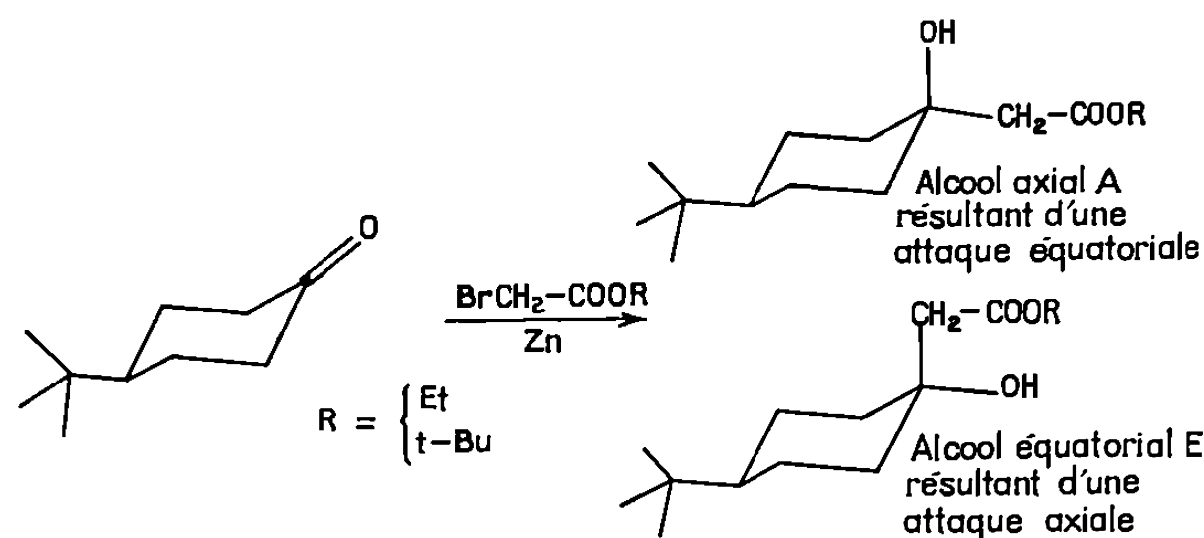
de Mme **Jacqueline Pansard** et M. **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

Les zinciques issus des α-bromacétates d'alcoyles $BrCH_2$-COOR (R = Me, Et, *i*-Pr, ou *t*-Bu) s'additionnent sur la tertiobutyl-4 cyclohexanone pour conduire aux β-hydroxyesters attendus, avec des rendements convenables, même quand le groupe alcoxyle de l'ester est très encombrant (R = *t*-Bu).

Dans le méthylal, la réaction est peu stéréosélective : l'attaque équatoriale, conduisant à l'alcool axial, prédomine légèrement pour R = Me; ce résultat s'inverse lorsque la taille de R augmente, mais la stéréosélectivité reste toujours très faible. Par contre, dans le diméthylsulfoxyde, l'addition est largement stéréosélective en faveur de l'alcool équatorial, et ceci d'autant plus que le groupe R est encombrant.

La réaction de Reformatsky entre tertiobutyl-4 cyclohexanone, bromacétates d'alcoyles et zinc a été décrite récemment par M. Perry et Y, Maroni-Barnaud [1]; au sein de l'éther ou du benzène il se forme, avec une faible stéréosélectivité en faveur de l'alcool axial, un mélange de deux β-hydroxyesters :

Dans les conditions de travail des auteurs, le résultat stérique est toujours sensiblement le même et le rendement, pour R = *t*-Bu, est très faible.



Nous nous sommes intéressés à cette addition dans le cadre de nos travaux [(2) à (5)] sur la stéréochimie de la réaction de Reformatsky en fonction du solvant, de l'encombrement du groupe ester et de la température du milieu réactionnel. A cet effet nous avons utilisé la méthode de condensation en deux temps, que nous préconisons depuis quelques années. Les solvants choisis ont été le méthylal (MTL) et le diméthyl-

sulfoxyde (DMSO) qui nous paraissent tout à fait représentatifs dans une étude de ce type; d'une part, la stéréochimie de la réaction dans le MTL est sensiblement la même que celle d'une condensation classique, alors que le DMSO apporte des modifications importantes [4]; d'autre part, dans ces solvants, la structure C-métallée du zincique de l'α-bromacétate d'éthyle semble établie [6] et cette structure a été confirmée par M. Guetté et J. P. Guetté [7] à propos de la condensation de Reformatsky en présence de (—)-spartéine. Enfin, les études que nous poursuivons actuellement par spectrographie infrarouge ou de RMN sur les zinciques issus des bromacétates de méthyle, d'isopropyle ou de tertiobutyle dans ces solvants montrent une structure analogue à celle du métallique issu du bromacétate d'éthyle.

Nos principaux résultats relatifs à la condensation rapportée plus haut sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

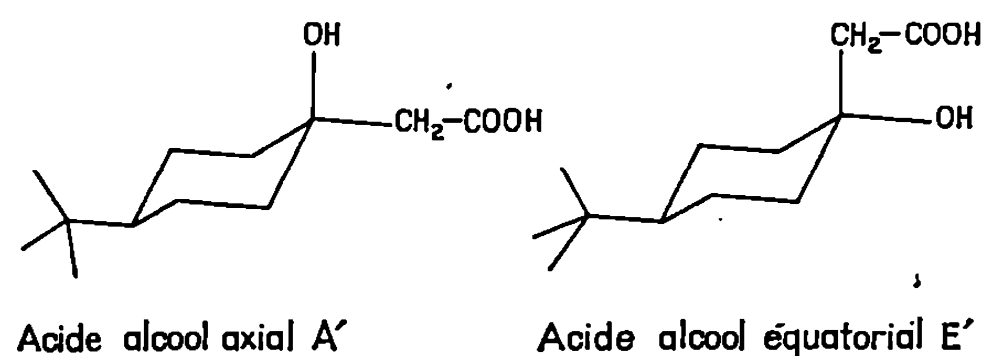
Condensation (*) de la tertiobutyl-4 cyclohexanone avec les zinciques issus des α-bromacétates d'alcoyles $BrCH_2$-COOR.

	Milieu réactionnel MTL.			Milieu réactionnel MTL + DMSO 50/50.		
R.	Rdt %	A + E.	A/E.	Rdt %	A + E.	A/E.
CH_3..........	50	59 % A 41 E	1,45	65	31 % A 69 E	0,45
C_2H_5..........	65	57 A 43 E	1,3	80	33 A 67 E	0,5
$CH(CH_3)_2$.....	60	49 A 51 E	0,95	81	26 A 74 E	0,35
$C(CH_3)_3$.......	65	47 A 53 E	0,9	74	18 A 82 E	0,2

(*) Elle est faite vers — 5° dans le sens direct en condensant 80 % de cétone par rapport à la quantité de bromester utilisée au départ; les rendements sont calculés par rapport au bromester.

DÉTERMINATION DES STRUCTURES ET CORRÉLATIONS. — En ce qui concerne les deux hydroxyesters éthyliques A et E, nous avons utilisé les caractéristiques de RMN données par M. Perry et Y. Maroni-Barnaud [1], les attributions de configuration nous paraissant avoir été faites avec rigueur; le méthylène adjacent au groupe carbalcoxyle résonne sous forme d'un singulet vers $2{,}3\text{-}2{,}5.10^{-6}$, le signal de l'isomère E étant plus déplacé vers les champs faibles que le signal de l'isomère A (solvant, CCl_4; TMS interne).

L'hydrolyse d'un mélange (33 % de A, 67 % de E) de ces hydroxy-esters éthyliques nous a conduits avec un rendement presque quantitatif à un mélange d'acides :



Acide alcool axial A′ Acide alcool équatorial E′

En RMN, ce mélange montre les deux singulets correspondant aux groupes méthylènes en question vers 2,2-2,4.10^{-6} et dans le rapport 32/68. Les attributions sont donc évidentes et l'acide alcool équatorial E présente lui aussi un signal plus déplacé vers les champs faibles que le signal de son isomère axial A.

Par hydrolyse des autres hydroxyesters, il nous a été ainsi facile de procéder aux attributions des signaux de RMN de chaque isomère. Dans tous les cas, l'ester alcool équatorial E présente un groupe méthylène plus déplacé vers les champs faibles. Les résultats de ces hydrolyses sont condensés dans le tableau II.

TABLEAU II

Hydrolyse des β-hydroxyesters issus de $BrCH_2$-COOR.

R.	Mélange (*) des hydroxyesters.		Mélange (**) des hydroxyacides.		Rdt %.
CH_3	31 %	A	31 %	A′	93
	69	E	69	E′	
C_2H_5	33	A	32	A′	94
	67	E	68	E′	
$CH(CH_3)_2$	26	A	30	A′	88
	74	E	70	E′	
$C(CH_3)_3$	18	A	28	A′	8
	82	E	72	E′	

(*) Dosé par intégrations des singulets (solvant, CCl_4).

(**) Dosé par intégrations des singulets (solvant, DMSO hexadeutérié).

VALEUR CINÉTIQUE DE NOS RÉSULTATS. — Nous pensons que dans nos conditions l'addition est sous contrôle cinétique : des condensations faites à — 80° nous ont donné le même résultat stérique que les réactions conduites à — 5°; de plus, une ébullition prolongée des alcoolates, avant hydrolyse, ne modifie pas les proportions des isomères.

CONCLUSIONS. — Les principaux points que nous dégagerons sont les suivants :

— pour un solvant donné, l'encombrement du groupe alcoxyle de l'ester semble favoriser légèrement l'entrée axiale;

— dans le DMSO, cette entrée axiale est fortement prépondérante;

— la séduisante théorie du « volume effectif » ([8]) développée à propos de l'action des magnésiens sur les cyclanones nous paraît insuffisante à expliquer nos résultats, bien que nous ayons des entités C-métallées;

— du point de vue synthétique, contrairement à ce qui a été dit ([1]), le bromacétate de tertiobutyle donne de bons résultats dans cette réaction de Reformatsky. L'emploi du DMSO, et sans doute des solvants très solvatants, permet de favoriser l'entrée axiale et notre technique est ainsi complémentaire de la méthode au complexe halogénomagnésien qui permet d'obtenir une entrée presque exclusivement équatoriale.

Nous étendons actuellement ces résultats à d'autres cétones et à d'autres solvants.

(*) Séance du 22 juin 1970.

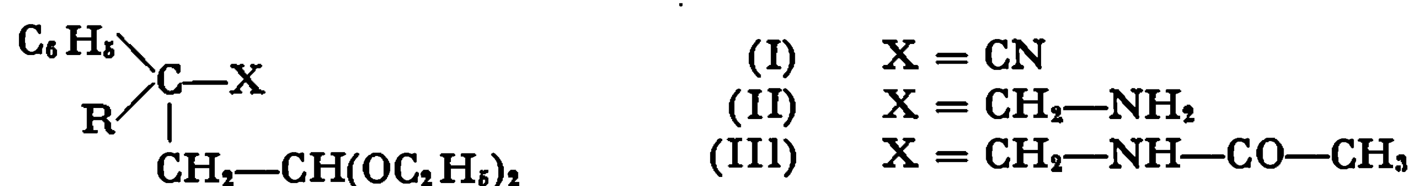
([1]) M. PERRY et Y. MARONI-BARNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2372.
([2]) J. CURÉ et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3244.
([3]) F. GAUDEMAR-BARDONE et M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 403.
([4]) F. GAUDEMAR-BARDONE et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2088.
([5]) F. DARDOIZE, J.-L. MOREAU et M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 233.
([6]) M. GAUDEMAR et M. MARTIN, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1053.
([7]) M. GUETTÉ et J.-P. GUETTÉ, Communication orale, assemblée annuelle de la Société chimique de France, Rouen, 19 mai 1970.
([8]) M. CHEREST et H. FELKIN, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2205.

(*Laboratoire de Synthèse organométallique,*
Faculté des Sciences,
Bât. F,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de quelques hétérocycles pentagonaux azotés.* Note (*) de M. **Roger Robin**, présentée par M. Henri Normant.

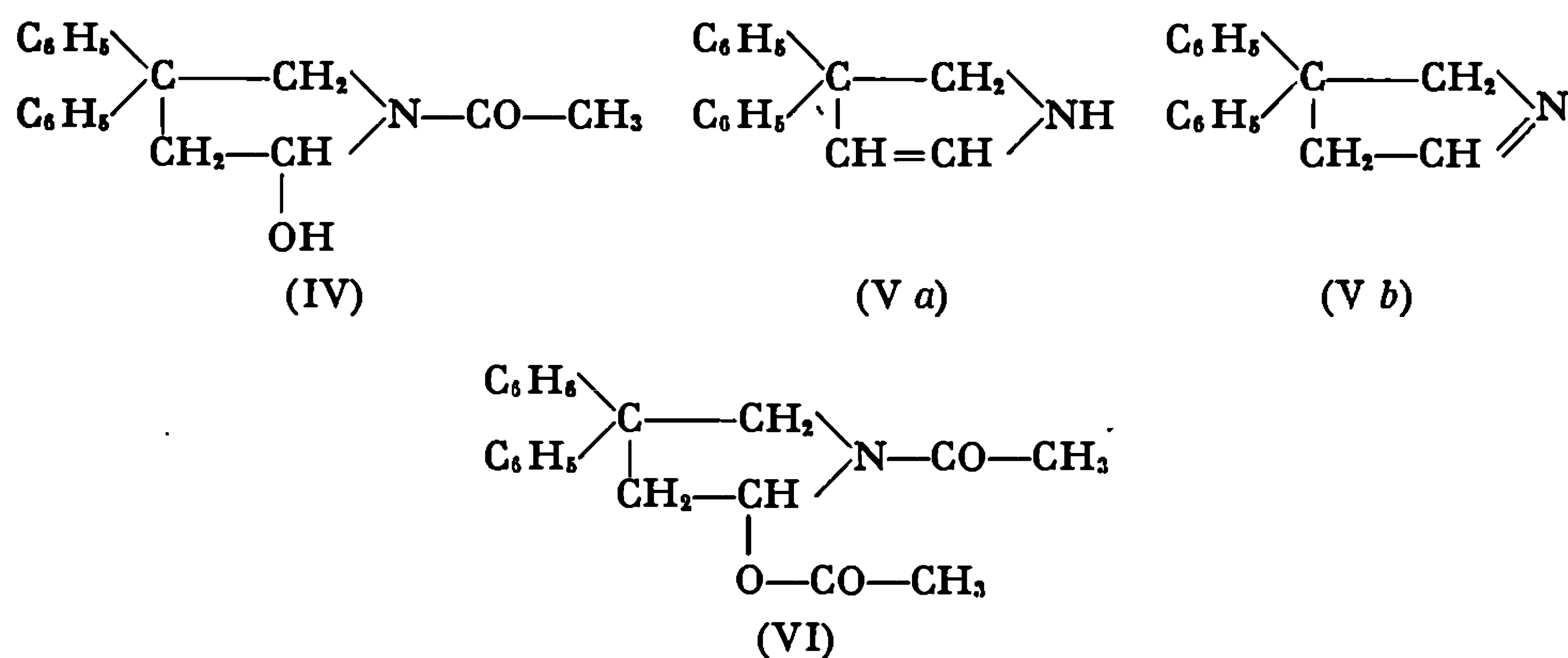
L'acétal diéthyllque du cyano-3 diphényl-3.3 propanal conduit aux hétérocycles pentagonaux azotés attendus alors que des tétra- et dihydronaphtalènes substitués sont isolés à partir du dérivé phényl-benzylé en 3. La déshydratation (P_2O_5) des γ-aminoalcools, obtenus par réduction des cyano-3 propanals donne les pyrrolidines correspondantes.

Le mode opératoire préconisé pour l'obtention d'hétérocycles pentagonaux azotés [1] à partir des nitriles-acétals phényl-alkylés (I) a été étendu aux dérivés diphénylé ($R = C_6H_5$) et phényl-benzylés ($R = C_6H_5-CH_2$).



$R = C_6H_5$. — La réduction par $LiAlH_4$ du nitrile-acétal (I), donne deux fractions ; l'une huileuse, la plus importante, est l'amine-acétal attendue (II), l'autre solide (F 169°) correspond d'après l'analyse centésimale à une pyrroline (V*a* ou *b*). Ce composé est également obtenu en laissant pendant quelques temps l'amino-acétal (II) à l'air.

Traité par l'anhydride acétique, l'acétal diéthylique de l'amino-butanol (II) donne le dérivé N-acétylé correspondant (III) qui, hydrolysé en milieu hydroalcoolique par une solution d'acide sulfurique diluée, conduit à l'acétyl-1 hydroxy-2 diphényl-4.4 pyrrolidine (IV).



En milieu acide plus concentré, l'hydrolyse de l'acétamido-acétal (III), tout comme celle du dérivé (VI) conduit à un composé solide (F 217°) dont la formule correspond à la pyrroline (V *a* ou *b*).

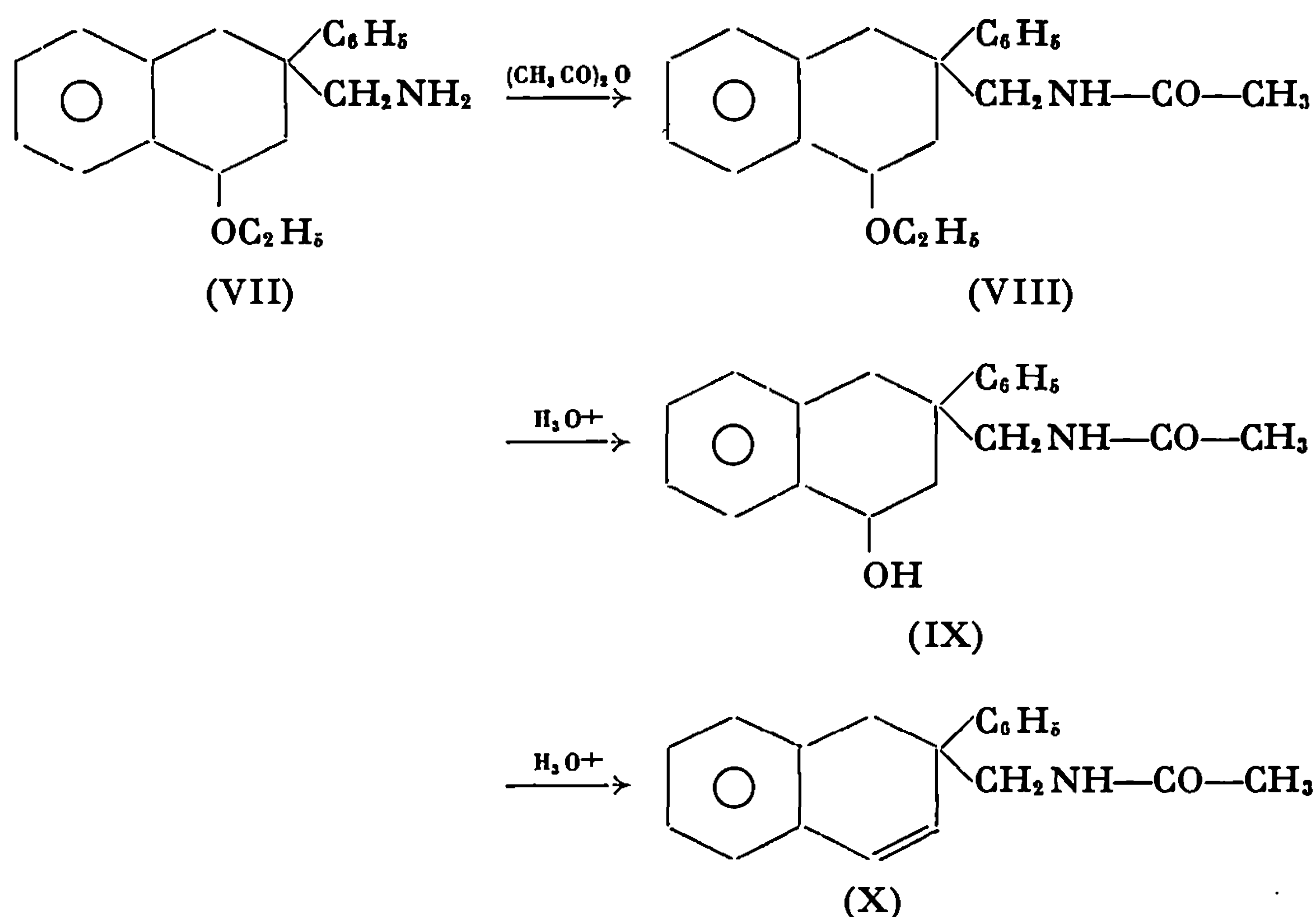
L'étude spectrométrique infrarouge et RMN de ces pyrrolines permet d'attribuer une structure Δ_1 (V *b*) au dérivé présentant le point de fusion le plus bas, et une structure Δ_2 (V *a*) pour le second composé qui en solution se transpose en la forme Δ_1. Ainsi ces deux pyrrolines traitées par l'anhydride acétique conduisent au même composé (VI), l'acétate de l'acétyl-1 hydroxy-2 diphényl-4.4 pyrrolidine. L'interprétation des spectres infrarouges et RMN confirme la structure de cet acétate qui, par hyrolyse en milieu acide dilué, donne le composé (IV) et en milieu plus acide, la pyrroline (V *a*).

Le tableau ci-après rassemble les différentes constantes des produits isolés au cours de cette étude. Les produits solides ont été recristallisés dans un mélange éther-éther de pétrole.

TABLEAU I.

		É (°C/mm Hg).	F (°C).	n_D^{20}.
Acétal diéthylique de l'amino-4 diphényl-3.3 butanal (II).......	$C_{20}H_{27}NO_2$	167/0,3	–	1,5532
Acétal diéthylique de l'acétamido-4 diphényl-3.3 butanal (III)......	$C_{22}H_{29}NO_3$	–	95	–
Acétyl-1 hydroxy-2 diphényl-4.4 pyrrolidine (IV)...............	$C_{18}H_{19}NO_2$	–	122	–
Acétate de l'acétyl-1 hydroxy-2 diphényl-4.4 pyrrolidine (VI)...	$C_{20}H_{21}NO_3$	–	181	–
Diphényl-4.4 Δ_1-pyrroline (V *b*).....	$C_{16}H_{15}N$	–	169	–
Diphényl-4.4 Δ_2-pyrroline (V *a*).....	$C_{16}H_{15}N$	–	217	–

$R = C_6H_5-CH_2$. — La réduction du nitrile-acétal (I) par $LiAlH_4$ ne conduit pas à l'amine-acétal (II) normalement attendu mais, la cyclisa-



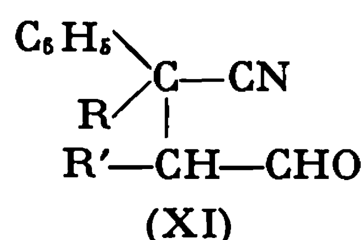
tion ayant vraisemblablement lieu lors de l'hydrolyse du complexe organométallique, à une tétraline trisubstituée (VII). A partir de ce dérivé tétrahydronaphtalénique, par action de l'anhydride acétique puis hydrolyse par une solution d'acide sulfurique, nous avons pu isoler les composés (VIII) à (X) dont les constantes figurent dans le tableau II.

TABLEAU II.

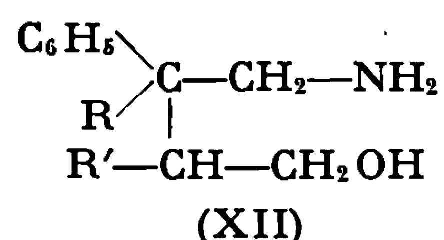
		É (°C/mm Hg).	F (°C).
Aminométhyl-2 éthoxy-4 phényl-2 tétraline (VII)	$C_{19}H_{23}NO$	166/0,4	–
Acétamidométhyl-2 éthoxy-4 phényl-2 tétraline (VIII)	$C_{21}H_{25}NO_2$	198/0,2	–
Acétamidométhyl-2 hydroxy-4 phényl-2 tétraline (IX)	$C_{19}H_{21}NO_2$	–	166
Acétamido-2 phényl-2 dihydro-1.2 naphtalène (X)	$C_{19}H_{19}NO$	–	100

L'étude entreprise sur ces composés par les méthodes spectrales (infrarouge, ultraviolet, RMN) confirme ces structures en accord avec les travaux antérieurs [(2), (3)].

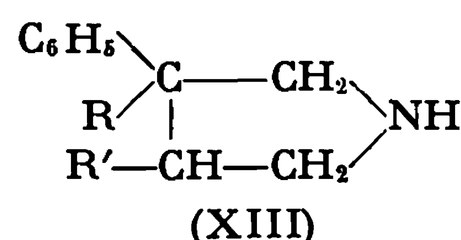
Toutefois la pyrrolidine phényl-benzylée (XIII : $R = C_6H_5—CH_2$, $R' = H$) a été obtenue par chauffage pendant 16 h au sein du xylène anhydre avec P_2O_5 (4) du γ-amino-alcool (XII) correspondant. Celui-ci est préparé par réduction ($LiAlH_4$) en milieu éther anhydre ou dioxanne du nitrile aldéhyde (XI : $R = C_6H_5—CH_2$), $R' = H$).



(XI)



(XII)



(XIII)

Ce mode opératoire étendu à d'autres nitriles aldéhydes nous a permis d'isoler les amino-alcools (XII) et les pyrrolidines (XIII) dont les constantes physiques sont groupées dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III.

Amino-4 phényl-3 R'-2 R-3 *butanol* (XII).

R.	R'.		F (°C).
CH_3	H	$C_{11}H_{17}NO$	86 (5)
C_2H_5	H	$C_{12}H_{19}NO$	60
n-C_3H_7	H	$C_{13}H_{21}NO$	93
C_6H_5	H	$C_{16}H_{19}NO$	141
$C_6H_5—CH_2$	H	$C_{17}H_{21}NO$	102
C_6H_5	CH_3	$C_{17}H_{21}NO$	146
C_6H_5	C_2H_5	$C_{18}H_{23}NO$	115

TABLEAU IV.

R-3 R'-4 *phényl*-3 *pyrrolidine* (XIII).

R.	R'		É (°C/mm Hg).	n_D^{23}.	Picrate.	F (°C).
C_2H_5...........	H	$C_{12}H_{17}N$ ([a])	81/0,4 (6)	1,5412	$C_{18}H_{20}N_4O_7$	165 (6)
n-C_3H_7.........	H	$C_{13}H_{19}N$	82/0,3 (7)	1,5338	$C_{19}H_{22}N_4O_7$	194
C_6H_5...........	H	$C_{16}H_{17}N$	136/0,3 (8)	1,5978	$C_{22}H_{20}N_4O_7$	216
C_6H_5—CH_2.....	H	$C_{17}H_{19}N$	140/0,3	1,5905	$C_{23}H_{22}N_4O_7$	188
C_6H_5...........	CH_3	$C_{17}H_{19}N$	156/0,4	([b])	$C_{23}H_{22}N_4O_7$	176
C_6H_5...........	C_2H_5	$C_{18}H_{21}N$	F (°C) 133		$C_{24}H_{24}N_4O_7$	187

([a]) $C_{12}H_{17}N$, HCl : F (°C) 160.
([b]) Produit extrêmement visqueux.

(*) Séance du 29 juin 1970.

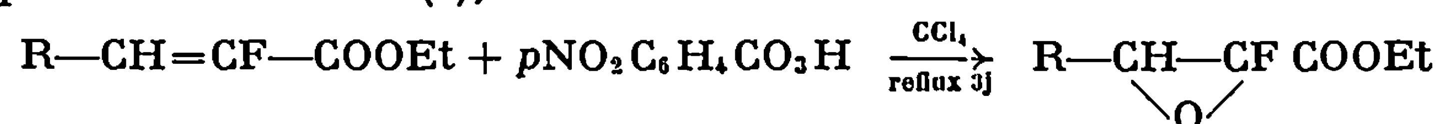
(1) R. ROBIN, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1254.
(2) F. SALMON-LEGAGNEUR et G. POULAIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1318.
(3) H. DES HABBAYES, *Thèse*, Rennes, 1969.
(4) J. G. CANNON, S. A. LAZARIS et T. A. WUNDERLICH, *J. Heterocyclic. Chem.*, 4, 1967, p. 259.
(5) G. F. WOODS et coll., *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 1290.
(6) E. TESTA, L. FONTANELLA et V. ARESI, *Ann.*, 676, 1964, p. 151.
(7) J. F. CAVALLA et coll., *J. Med. Chem.*, 8, 1965, p. 316.
(8) N. SPERBER et R. FRICANO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2986.

(*Laboratoire de Chimie organique A,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Esters α-fluoroglycidiques : préparation et isomérisation.* Note (*) de MM. ELIAS ELKIK et MAURICE LE BLANC, présentée par M. Henri Normant.

Les esters α-fluoroglycidiques sont préparés par époxydation des esters α-fluoroacryliques. Leur structure et les conditions de leur isomérisation en fluoro-3 pyruvates ont été étudiées.

L'époxydation par les peracides des esters acryliques en esters glycidiques est maintenant bien connue [(1), (2)]. Nous avons adapté cette méthode aux esters α-fluoroacryliques, dont la préparation a été mise au point par l'un de nous (3),


$$R—CH=CF—COOEt + pNO_2C_6H_4CO_3H \xrightarrow[\text{reflux 3j}]{CCl_4} R—\underset{\diagdown O \diagup}{CH—CF} COOEt$$

La présence du fluor désactive nettement la double liaison à époxyder, comme nous avions pu le constater dans le cas des fluorures vinyliques (4). L'effet simultané du fluor et de la conjugaison de la double liaison avec un noyau aromatique ($R = C_6H_5$ et $pCH_3OC_6H_4$) rend celle-ci inerte dans les conditions où le cinnamate d'éthyle est époxydé (2). De même, l'α-chlorocinnamate d'éthyle n'a pu être époxydé par les réactifs usuels (5).

En série aliphatique ($R = C_3H_7$ et iso-C_3H_7), la réaction est totale. Les esters α-fluoroglycidiques sont facilement isolés à l'état pur (Rdt 60 à 65 %).

Les esters α-fluoroacryliques obtenus par réaction de Darzens sont un mélange d'isomères *cis-trans*, facilement discernables par RMN du fluor (*voir* tableau I). L'isomère *cis* est toujours en faible proportion (de 5 à 20 %) mais celle-ci peut être augmentée par irradiation ultraviolette (6) (après 6 h d'irradiation, l'exemple où R = iso-C_3H_7 contient autant d'isomère *cis* que de *trans*).

TABLEAU I.

R—CH=CF—COOEt.		RMN F (CCl_4 + $CFCl_3$). Φ (10^{-6}).	J_{HF} (Hz).
R = C_3H_7	*cis*	118,3	20,5
	trans	126,6	31,8
iso-C_3H_7	*cis*	122,8	21,9
	trans	129,9	31,8

L'époxydation par les peracides étant une *cis*-addition [(1), (7)], on peut déduire la structure des esters α-fluoroglycidiques de celle des α-fluoracrylates.

La faible valeur des couplages et la relation J_{HF} *trans* > J_{HF} *cis* a déjà été observée pour les fluoroépoxydes [(4), (8), (9)]. On peut remarquer que dans les époxydes simples, les couplages J_{H-H} varient de façon inverse d'un isomère à l'autre (J_{H-H} *cis* > J_{HH} *trans*) (10).

TABLEAU II.

R—CH—CF COOEt. (\O/)	RMN H (CCl_4 + TMS).		RMN F (CCl_4 + $CFCl_3$).		IR (film).
	δH (10^{-6}).	J_{HF} (Hz).	Φ (10^{-6}).	J_{HF} (Hz).	νc = 0 (cm^{-1}).
R = C_3H_7 cis	–	–	141,6	(*)	1740
É$_{10}$ 80–82 trans	3,29	3	158,7	–	
iso-C_3H_7 cis	–	–	139,9	–	1735
É$_{15}$ 75–77 trans	3,01	3	159,1	–	

(*) La RMN du fluor ne permet pas de mesurer la valeur des couplages J_{HF} qui sont trop faibles. Ils se traduisent par un élargissement du signal observé, plus important dans le cas de l'isomère *trans*. Cet isomère, le plus abondant, est seul observable en RMN du proton.

Les esters α-fluoroglycidiques sont beaucoup plus stables que leurs analogues chlorés ([11]) ou bromés ([12]). Les acides protoniques (CH_3COOH, CF_3COOH) et l'étherate de BF_3 en quantités catalytiques ou stœchiométriques ne les isomérisent pas. Seul BF_3 gazeux les isomérise en fluoro-3 pyruvates identifiés par leurs spectres RMN (*voir* tableau III).

TABLEAU III.

RCHFCCOOEt. (C=O)	RMN H (CCl_4+TMS).		RMM F (CCl_4+ $CFCl_3$).		IR (film).
	δH (10^{-6}).	J_{HF} (Hz).	Φ (10^{-6}).	J_{HF}(Hz).	νc = 0 (cm^{-1}).
R = C_3H_7	5,30	48	199,1	48,0	1760 1735
iso-C_3H_7	5,07	49	208,4	48,7	1760 1735

Ces résultats sont comparables à ceux observés pour les glycidates α-chlorés ou bromés. Les analogies entre les α-fluoroglycidates et les fluoroépoxydes simples, tant au point de vue de la préparation que de la structure et de l'isomérisation feront l'objet d'un Mémoire séparé.

(*) Séance du 29 juin 1970.

([1]) N. N. SCHWARZ et J. H. BLUMBERGS, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1976.
([2]) V. R. VALENTE et J. L. WOLFHAGEN, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2509.
([3]) E. ELKIK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2258.
([4]) E. ELKIK et M. LE BLANC, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 173.
([5]) R. N. MAC DONALD et P. A. SCHWAB, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2459.
([6]) E. ELKIK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1371.
([7]) S. N. LEWIS, *Peracid and peroxyde oxydation*, in AUGUSTINE, *Oxydation*, 1, p. 223, Dekker, New York, 1969.
([8]) M. ATLANI et J. LEROY, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 349.
([9]) M. LE BLANC, *Thèse Doct. Sp.*, Paris, 1970.
([10]) G. G. LYLE et L. K. KEEFER, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3921.
([11]) B. CASTRO, J. VILLIERAS et N. FERRACUTTI, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1502.
([12]) J. VILLIERAS, P. COUTROT et J.-C. COMBRET, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1250.

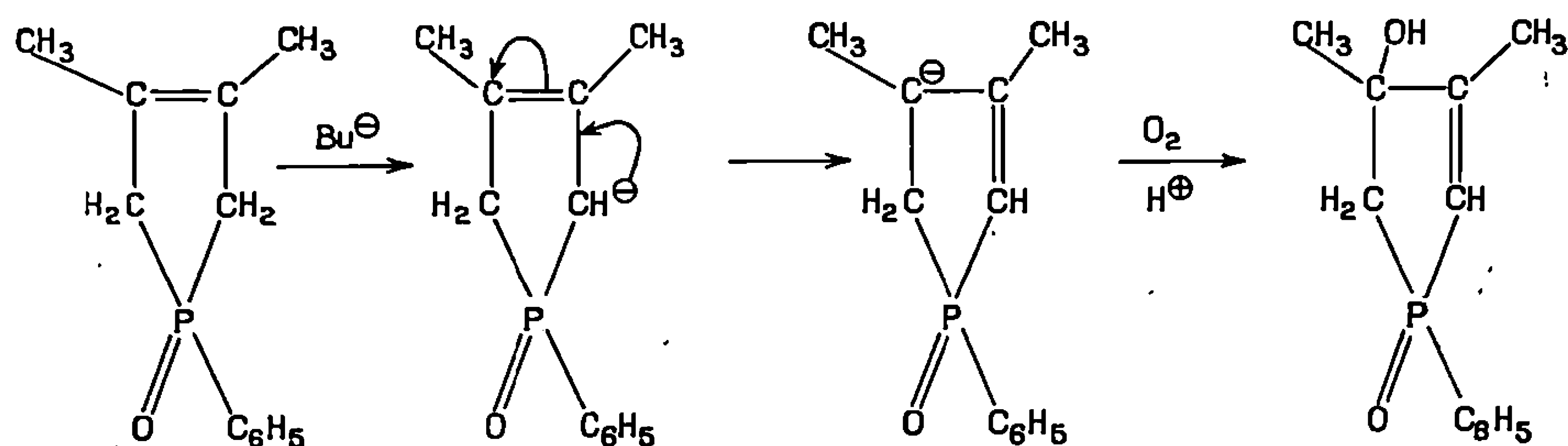
*(Laboratoire de Chimie,
École Normale Supérieure,
24, rue Lhomond,
75-Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de l'oxygène avec les dérivés lithiés des oxo-1 phospholène-3*. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Lampin** et **François Mathey**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de l'oxygène à basse température sur les dérivés lithiés du phényl-1 oxo-1 diméthyl-3.4 phospholène-3 et de l'éthoxy-1 oxo-1 diméthyl-3.4 phospholène-3 fournit respectivement l'oxo-1 phényl-1 hydroxy-4 diméthyl-3.4 phospholène-2 et l'oxo-1 hydroxy-1 méthyl-3 méthylène-4 phospholène-2.

Dans deux précédentes publications [(1), (2)], nous avons montré que le *n*-butyllithium métallait les phényl-1 et éthoxy-1 oxo-1 diméthyl-3.4 phospholène-3 en solution dans le tétrahydrofuranne ou dans le mélange tétrahydrofuranne tétraméthyléthylènediamine. On sait, d'autre, part que l'oxygène moléculaire réagit à basse température sur les dérivés organo-métalliques pour les convertir essentiellement en alcoolates vraisemblablement par l'intermédiaire d'un peroxyde. On peut, à ce propos, consulter les références [(3) à (7)]. Nous avons donc étudié cette réaction dans le cas des phospholènes, dans l'espoir d'obtenir des dérivés hydroxylés de ces mêmes hétérocycles.

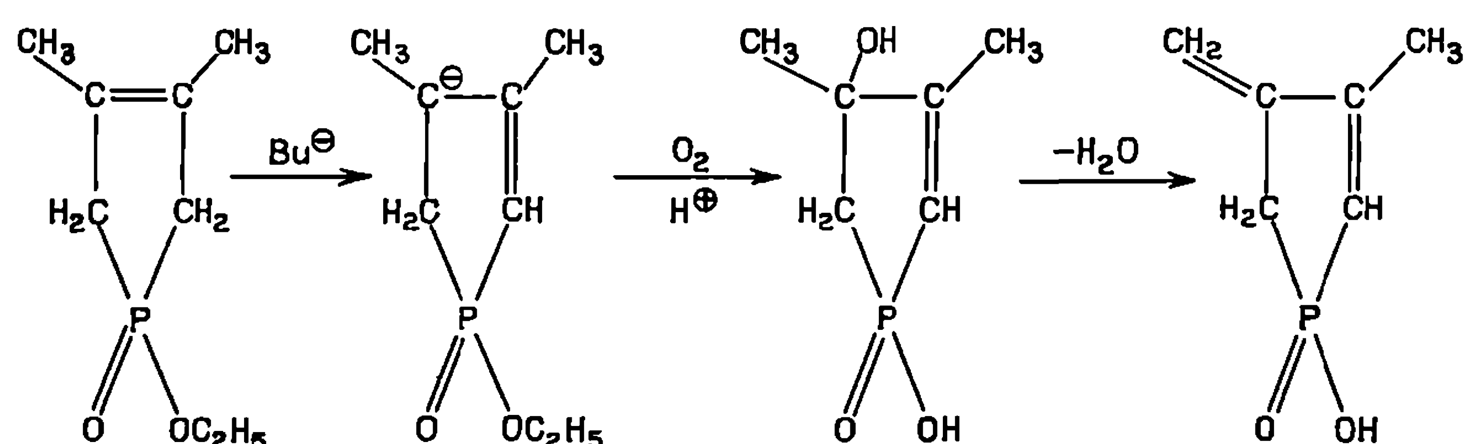
Dans le cas de l'oxyde de phénylphospholène, on a constaté que l'oxygène réagissait préférentiellement sur la forme mésomère de l'organo-métallique pour fournir un composé hydroxylé en β du phosphore. Le schéma réactionnel est le suivant :



On peut rappeler à ce propos que le benzaldéhyde réagit également sur la forme mésomère du dérivé lithié [*voir* (2)].

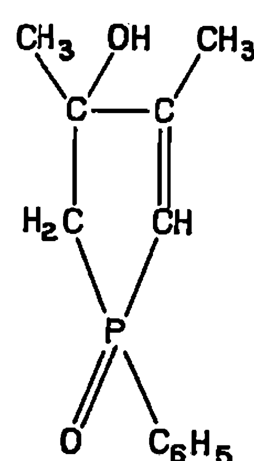
La déshydratation du phényl-1 oxo-1 diméthyl-3.4 hydroxy-4 phospholène 2 fournit l'oxyde de phényl-1 diméthyl-3.4 phosphole sous forme dimère déjà obtenue par l'un d'entre nous [(8), (9)].

Dans le cas du phosphinate, on obtient directement le produit de déshydratation suivant le schéma probable :

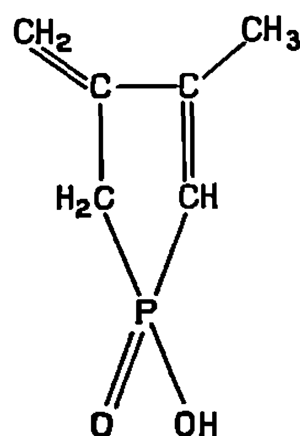


La différence la plus notable avec le cas précédent réside dans cette déshydratation exocyclique spontanée. Le diène obtenu est particulièrement instable et se polymérise facilement.

Spectres RMN du proton et du phosphore. — Les produits sont utilisés en solution dans le deutériochloroforme. Le tétraméthylsilane est pris comme référence interne pour les spectres du proton et le P_4O_6 comme référence externe pour ceux du phosphore. Les déplacements chimiques δ sont mesurés en parties par million et les couplages J en Hertz.



δ(CH_3—C=), 2,05; δ($\underline{H}_3C$—C(OH)), 1,61;
δ($C\underline{H}_2$—P), 2,35 (J_{H-P} 12); δ(OH), 4,02;
δ(HC=), 5,80 (J_{H-P} 22);
δ ³¹P, 65,7.



δ(CH_3), 2,02; δ($C\underline{H}_2$P), 2,71 (J_{H-P} 15);
δ(=C$\underline{H}$—P), 6,02 (J_{H-P} 20,6); δ($C\underline{H}_2$= C) 5,28, mutiplet;
δ(OH), 12,28; δ ³¹P, 51,8.

On remarque qu'il s'agit d'un acide fort.

Le spectre de l'oxyde de phényl-1 diméthyl-3.4 phosphole a été décrit par ailleurs, *voir* ([9]).

Partie expérimentale. — Les spectres RMN ont été réalisés à l'aide d'un appareil « Perkin-Elmer » R10 à la fréquence de 60 Mc.

a. Oxo-1 phényl-1 hydroxy-4 diméthyl-3.4 phospholène-2. 20,6 g (0,1 mole) d'oxo-1 phényl-1 diméthyl-3.4 phospholène-3 en solution dans un mélange de 100 ml de tétrahydrofuranne et de 30 ml de tétraméthyléthylènediamine sont traités par 55 ml d'une solution de *n*-butyllithium à 22 % dans l'hexane (environ 0,12 mole), à une température de —70, —75°C pendant 30 mn. On fait alors barboter dans la solution un lent courant d'oxygène dilué par de l'argon pendant quelques heures. On hydrolyse ensuite par un mélange de 40 ml de méthanol et de 15 ml d'eau, en maintenant toujours la température à —70, —75°C. On laisse revenir à la température ambiante et on neutralise par l'acide chlorhydrique dilué. On élimine les solvants organiques par concentration et on extrait la solution résiduelle par du chlorure de méthylène. La couche organique est séchée sur sulfate de magnésium et évaporée à sec. On reprend le résidu avec un peu d'acétone et on laisse cristalliser.

F 202°C (dioxanne); Rdt 5,7 g (26 % par rapport à l'oxyde de phospholène).

Analyse : $C_{12}H_{15}O_2P$, calculé %, C 64,85; H 6,80; trouvé %, C 64,62; H 6,75.

b. Oxo-1 hydroxy-1 méthyl-3 méthylène-4 phospholène-2. On opère comme ci-dessus en remplaçant l'oxyde de phospholène par le oxo-1 éthoxy-1 diméthyl-3.4 phospholène-3. Après extraction par le chlorure de méthylène en milieu neutre la couche aqueuse restante est concentrée, acidifiée par l'acide chlorhydrique concentré, puis extraite de nouveau par le chlorure de méthylène. Cet extrait organique est séché et concentré. Au refroidissement le résidu cristallise spontanément.

F 132°C (toluène); Rdt 7 g (soit 48 % par rapport au phosphinate).

Analyse : $C_6H_9O_2P$, calculé %, C 50,01; H 6,46; trouvé %, C 50,24; H 6,38.

Masse molaire : calculé, 144,1; trouvé, 146,1 (acidimétrie).

L'acide obtenu se transforme rapidement en un polymère insoluble dans la majorité des solvants organiques. La masse moléculaire moyenne de ce polymère mesurée par tonométrie comparative dans l'acide formique est de l'ordre de 10 000.

c. Oxyde de phényl-1 diméthyl-3.4 phosphole. On chauffe le oxo-1 phényl-1 hydroxy-4 diméthyl-3.4 phospholène-2 en solution dans le diméthylsulfoxyde, 48 h à 170-170°C. On chasse alors le diméthylsulfoxyde.

L'huile brune restante est reprise à l'acétone. La solution acétonique, après filtration, est concentrée. Le résidu cristallise spontanément.

F 277°C.

Analyse : $C_{24}H_{26}P_2O_2$, calculé %, C 70,58; H 6,42; trouvé %, C 70,12; H 6,34.

Le spectre RMN du proton confirme la structure proposée.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) F. MATHEY et J. P. LAMPIN, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1531.
(2) J. P. LAMPIN, F. MATHEY et B. BARTET (à paraître).
(3) E. MULLER et T. TOPEL, *Chem. Ber.*, 72, 1939, p. 273.
(4) H. GILMAN et H. A. PACEVITZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1604.
(5) H. HOCK, H. KROPF et F. ERNST, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 541.
(6) G. SOSNOVSKY et J. H. BROWN, *Chem. Rev.*, 66, 1966, p. 529.
(7) A. M. JONES et C. A. RUSSEL, *J. Chem. Soc.*, 17, 1969, p. 2246.
(8) F. MATHEY, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1066.
(9) F. MATHEY et R. MANKOWSKI-FAVELIER (à paraître).

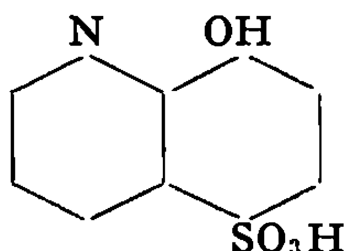
(*IRCHA*
Centre de Recherche,
91-Vert-le-Petit.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Composés de coordination de* Mo^{VI} *et de l'acide hydroxy-8 quinoléine sulfonique-5*. Note (*) de M. **Pierre Souchay**, Mme **Michelle Cadiot** et M. **Michel Bolesse**, présentée par M. Georges Chaudron.

Mise en évidence, entre pH 7 et 2, de trois composés (Mo/coordinat égal à 1). Le premier, stable en milieu peu acide, est le seul mentionné jusqu'alors. Par acidification, il donne naissance à deux autres espèces, l'une rouge tricondensée, l'autre jaune non condensée. Étude potentiométrique et spectrophotométrique des équilibres, et obtention de composés solides.

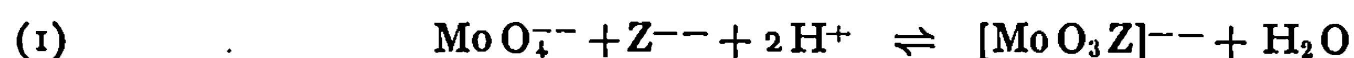
En vue d'étudier la coordination de Mo^{VI} avec les coordinats azotés, nous avons choisi l'acide hydroxy-8 quinoléine sulfonique-5.



noté H_2Z), dans lequel les groupes N et OH participent à la coordination.

L'acidification de Na_2MoO_4 en présence de Na_2Z provoque vers pH 5-6 une coloration jaune devenant orangée vers $4 > pH > 2$, puis à nouveau jaune jusqu'à $pH \sim 1$; au-delà, la précipitation de H_2Z indique une décomposition.

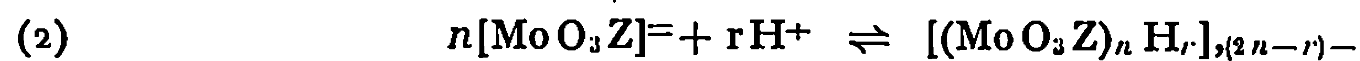
La spectrophotométrie (1) avait déjà mis en évidence un rapport Z^{--}/Mo de 1 dans le premier complexe. Le titrage potentiométrique nous a donné un point d'équivalence net après addition de $x = 2$ équivalents d'ions H^+ par mole de molybdène. L'application de la surface potentiométrique (2) indique, jusqu'à ce point, une réaction de formation unique :



$$(1) \qquad MoO_4^{--} + Z^{--} + 2H^+ \rightleftharpoons [MoO_3Z]^{--} + H_2O$$

(cette dernière formule exprimant seulement la stœchiométrie, sans préjuger de la structure réelle).

Au delà de ce point d'équivalence, la coloration rouge est due à une simple réaction de $(MoO_3Z)^=$ avec les ions H^+ d'après



$$(2) \qquad n[MoO_3Z]^= + rH^+ \rightleftharpoons [(MoO_3Z)_n H_r]^{(2n-r)-}$$

car tout rapport Z^{--}/Mo, au départ, > 1 entraîne la précipitation de H_2Z.

La méthode de la surface potentiométrique, appliquée ici au cas particulier d'un constituant unique à l'origine, consiste simplement à établir les courbes de titrage à diverses concentrations initiales C de ce constituant dans la région $x > 2$. L'acidité libre n'étant plus alors négligeable, on porte $\mathrm{pH} = f(\bar{x})$, et non $f(x)$, où $\bar{x} = x - (\mathrm{H}^+)/\mathrm{C}$.

Sur chaque courbe, on évalue $\mathrm{pH} = \int_2^{\bar{x}} \mathrm{pH}\, d\bar{x}$ pour diverses valeurs de $\bar{x}$; $N_{\bar{x}}$ désignant la concentration totale des particules à l'époque $\bar{x}$ du titrage, on sait que $\partial S/\partial \log C = (N_{\bar{x}} - N_2)/C$ avec ici, $N_2 = C$.

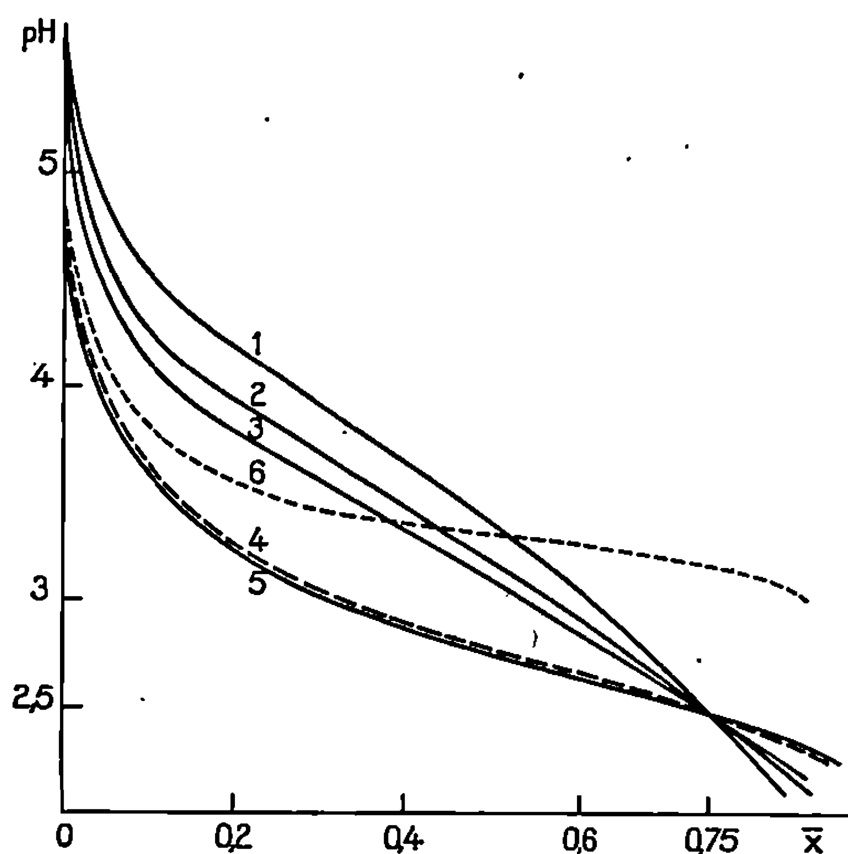


Fig. 1.

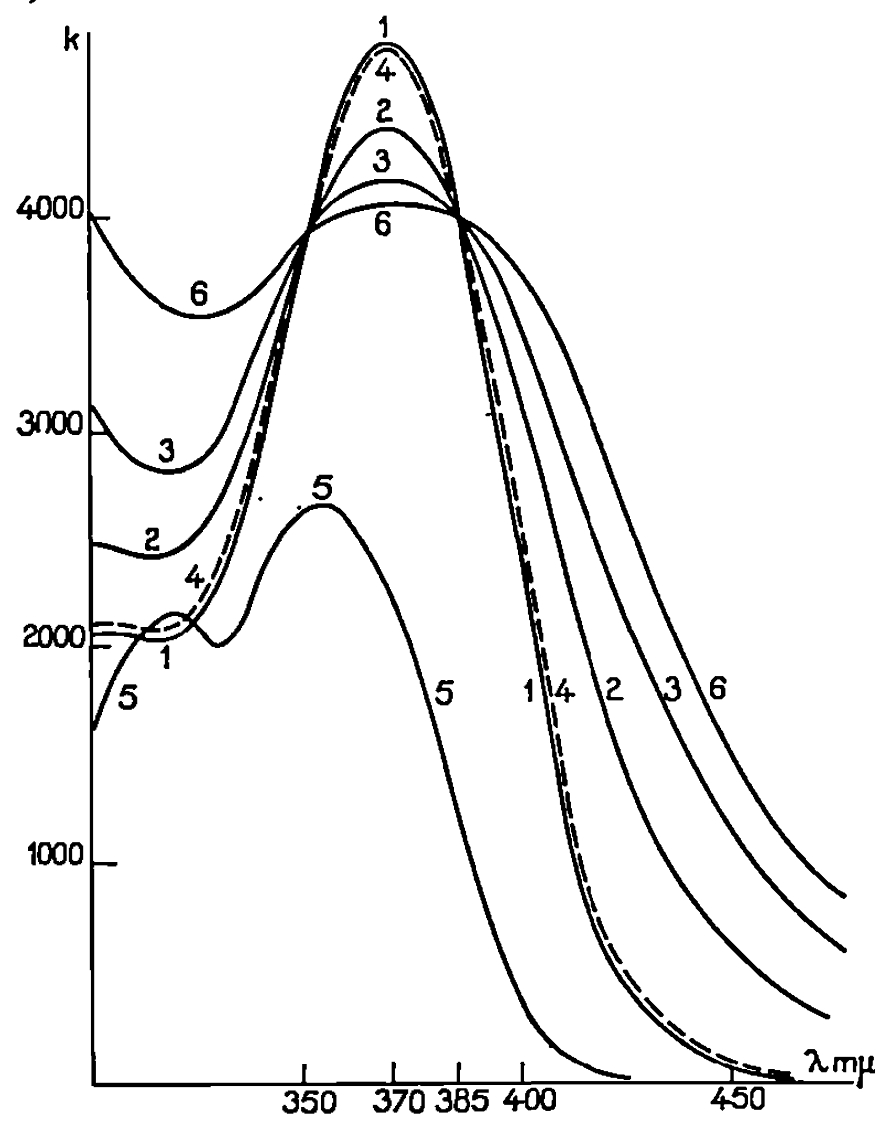


Fig. 2.

Fig. 1.

1 : $C = 6.10^{-2}$M; 2 : $C = 3{,}6.10^{-2}$M; 3 : $C = 2{,}4.10^{-2}$M; 4 : $C = 2.10^{-3}$M; 5 : $C = 10^{-3}$M; 6 : $C = 2.10^{-4}$M.

Fig. 2.

1 : $C = 2{,}4.10^{-2}$, pH 5; 2 : $C = 2{,}4.10^{-2}$, pH 3,42; 3 : $C = 2{,}4.10^{-2}$, pH 2,45; 4 : $C = 10^{-2}$, pH 2,45; 5 : $C = 2.10^{-4}$, pH 2,45; 6 : T.

Enfin, la relation générale

$$S = \log \frac{C}{(\mathrm{MoO_3Z})^{--}} + (\bar{x} - 2)\,\mathrm{pH} - 0{,}43 \frac{\partial S}{\partial \log C}$$

conduit à $(\mathrm{MoO_3Z^{--}})$ concentration restante du complexe de départ en $\bar{x}$.

Les valeurs de C choisies sont : (6, 4,8, 3,6, 2,4, 0,2, 0,1 et 0,02). 10^{-2} M, et le sel de fond NaCl 1M.

Les courbes se répartissent en trois groupes (*fig.* 1). Pour $C > 2.10^{-2}$ M, le déplacement avec C indique la formation d'au moins une espèce plus condensée, jusqu'au point de concours, puis sa décomposition. Pour $2.10^{-3} > C > 0{,}8.10^{-3}$ M, les solutions jaunes montrent des courbes confondues, preuve que N ne varie pas avec $\bar{x}$. Enfin, pour $C < 0{,}5.10^{-3}$ M, le complexe se décompose en ses éléments dont H_2Z.

Le tableau suivant représente les résultats obtenus pour $C = 3{,}6.10^{-2}$ M :

$$(Mo)^* = C - (MoO_3Z^{--}), \qquad (H)^* = C(\bar{x} - 2) \qquad \text{et} \qquad (\Sigma) = N - (MoO_3Z^{--})$$

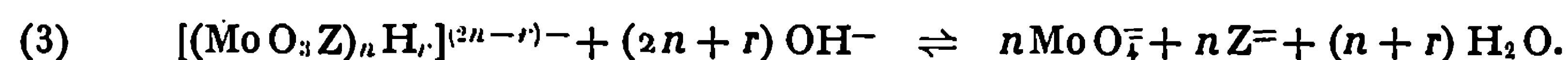
représentent respectivement Mo complexé à l'exclusion de celui se trouvant dans MoO_3Z^{--}, les H^+ consommés, et la concentration globale des complexes autre que MoO_3Z^{--}.

TABLEAU

$\bar{x}$.	pH.	S.	$\frac{\partial S}{\partial \log C}$.	(MoO_3Z^{--}) 10^{-2}M.	$(Mo)^*$ 10^{-2}M.	$(H^+)^*$ 10^{-2}M.	(Σ) 10^{-2}M.	$\frac{(H)^*}{(Mo)^*}$.	$\frac{(Mo)^*}{(\Sigma)}$.
2,2.....	3,92	0,87	0,175	2,56	1,04	0,72	0,41	0,67	2,46
2,4.....	3,42	1,60	0,35	1,54	2,06	1,44	0,81	0,70	2,50
2,6.....	2,90	2,30	0,45	0,62	2,98	2,16	1,36	0,72	2,20
2,75....	2,45	2,85	0,49	0,16	3,44	2,70	1,68	0,78	2,05

Les chiffres de la dernière colonne indiquent la présence de deux nouveaux complexes de condensation différente. D'après le non-déplacement des courbes lorsque C est voisin de 10^{-3} M, l'un d'eux doit être non condensé comme $MoO_3Z^{=}$, ce qui entraîne pour l'autre une condensation supérieure à 2.

L'évaporation sous pression réduite de solutions de sels de potassium à $pH \sim 2{,}5$ conduit à un précipité rouge, que l'on analyse : Mo par l'oxine, K par le tétraphénylborate. Les coefficients *n* et *r* de l'équation (2) s'obtiennent en dissolvant un point *w* de précipité dans un volume V de soude 1 N qui décompose le complexe en ses constituants :



$$(3) \qquad [(MoO_3Z)_nH_r]^{(2n-r)-} + (2n+r)\,OH^- \rightleftharpoons n\,MoO_4^{=} + n\,Z^{=} + (n+r)\,H_2O.$$

Le dosage par un acide fort se traduit ensuite par deux points d'équivalence successifs : V_1 relatif à l'excès de soude, V_2 à la reformation de $MoO_3Z^{=}$ [réaction (1)]. D'où

$$\frac{\text{Nombre d'équivalents consommés}}{\text{Nombre de moles de complexe dans } wg.} = 2n + r = \frac{V - V_1}{\frac{V_2 - V_1}{2n}}.$$

r/n est trouvé égal à 0,66, soit $n = 3$ et $r = 2$, ce qui correspond à l'ion $[(MoO_3Z)_3H_2]^{4-}$ (symbolisé par T), résultat confirmé par (K)/(Mo) trouvé égal à 1,33.

Le complexe non condensé est de la forme $[(MoO_3Z)H_z]^{(2-z)-}$. Des trois équations suivantes :

$$(Mo^*) = 3(T) + (U), \qquad (\Sigma) = (U) + (T), \qquad (H^*) = 2(T) + z(U),$$

on déduit, d'une part, le coefficient z égal à

$$z = \frac{2[(H^*) + (\Sigma) - (Mo^*)]}{3(\Sigma) - (Mo^*)},$$

d'autre part, les concentrations respectives de T et U pour chaque valeur de $\bar{x}$.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

$\bar{x}$	0,2.	0,4.	0,6.	0,75.
(T) (10^{-2}M)	0,315	0,625	0,81	0,89
(U) (10^{-2}M)	0,095	0,185	0,55	0,80
z	0,95	1,03	0,98	1,15

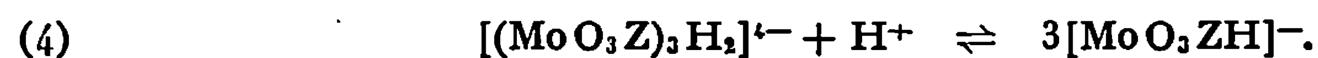
U est donc le sel acide MoO_3ZH^-.

Isolé à l'état solide au-delà du point de concours et analysé, il renferme effectivement 1 K^+ par Mo.

Ces conclusions sont vérifiées par l'examen des spectres d'absorption représentés sur la figure 2, en fonction, soit du pH à C constant et égal à $2,4 \cdot 10^{-2}$ M (courbes 1, 2 et 3), soit de C à pH 2,45 (courbes 3, 4 et 5).

La première série passe par deux points isobestiques à 350 et 385 mμ; les trois espèces T, U et MoO_3Z^{--} étant en équilibre, cela nécessite que les spectres de U et MoO_3Z^{--} soient très voisins, ce qui est confirmé par la courbe 4, relative à une concentration où seuls existent U et MoO_3Z^{--}, pratiquement confondue avec 1.

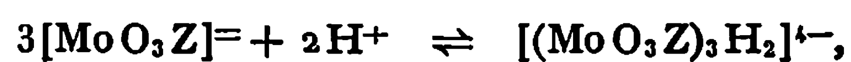
Le spectre de T (représenté courbe 6 par rapport à la concentration exprimée en molybdène) a été calculé d'après l'absorption des mélanges ci-dessus, car le sel correspondant pur redissous à pH 2,5 redonne un mélange en équilibre, selon



(4) $$[(MoO_3Z)_3H_2]^{4-} + H^+ \rightleftharpoons 3[MoO_3ZH]^-.$$

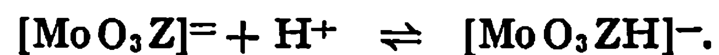
La courbe 5, enfin, très voisine de celle de H_2Z, au même pH, prouve que pour $C < 5 \cdot 10^{-4}$ M, il y a bien décomposition.

En conclusion, la protonation progressive de $MoO_3Z^{=}$ donne successivement :



$$3[MoO_3Z]^{=} + 2H^{+} \rightleftharpoons [(MoO_3Z)_3H_2]^{4-},$$

puis



$$[MoO_3Z]^{=} + H^{+} \rightleftharpoons [MoO_3ZH]^{-}.$$

L'espèce condensée n'apparaît plus aux faibles concentrations où elle se transforme selon l'équilibre (4), non distinct des deux autres.

Ainsi le rapport des trois espèces en présence dépend à la fois de l'acidité et de la concentration initiale en molybdène.

(*) Séance du 8 juin 1970.

(1) J. T. SPENCE ELLIS et R. PETERSON, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 227.
(2) J. LEFEBVRE, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 553.

(*Laboratoire de Chimie IV*,
8, *rue Cuvier*,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variation de l'énergie d'aetivation apparente au cours de la pyrolyse du carbonate de calcium dans le vide entretenu.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffredic** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Georges Champetier.

1. Généralisation de la loi représentant l'évolution de la pyrolyse. — Dans des Notes précédentes [(1), (2)], il a été montré que la pyrolyse de cubes de marbre blanc pur à 99,8 % effectuée dans le vide entretenu obéit à la loi

$$1-\sqrt[3]{x}=\sum_{i=1}^{5}\alpha_i t^i, \tag{1}$$

dans laquelle $x = m/m_0$ désigne la fraction non décomposée de carbonate à l'instant t. Les coefficients α_i sont des constantes pour un échantillon cubique de masse initiale m_0 donnée et pour une température θ_0 donnée de l'enceinte réactionnelle.

Tableau I.

θ_0.	α'_1.	$\sqrt{\alpha'_2}$.	$\sqrt[3]{\alpha'_3}$.	$\sqrt{\alpha'_4}$.	$\sqrt[5]{\alpha'_5}$.
875	1,855	2,209	2,174	1,784	1,310
870,5	1,884	2,217	2,167	1,775	1,305
866	1,949	2,290	2,230	1,825	1,334
828	1,878	2,006	1,905	1,530	1,114
797,5	1,861	2,068	2,023	1,663	1,228
783	1,948	2,202	2,136	1,758	1,300
771	1,929	2,111	2,040	1,678	1,242
742,5	2,171	2,448	2,333	1,891	1,375
700	1,978	2,110	2,058	1,713	1,273

La variable x étant sans dimension, il est préférable de remplacer t par le rapport τ du temps t à la durée totale t_F de la réaction. La loi (1) devient

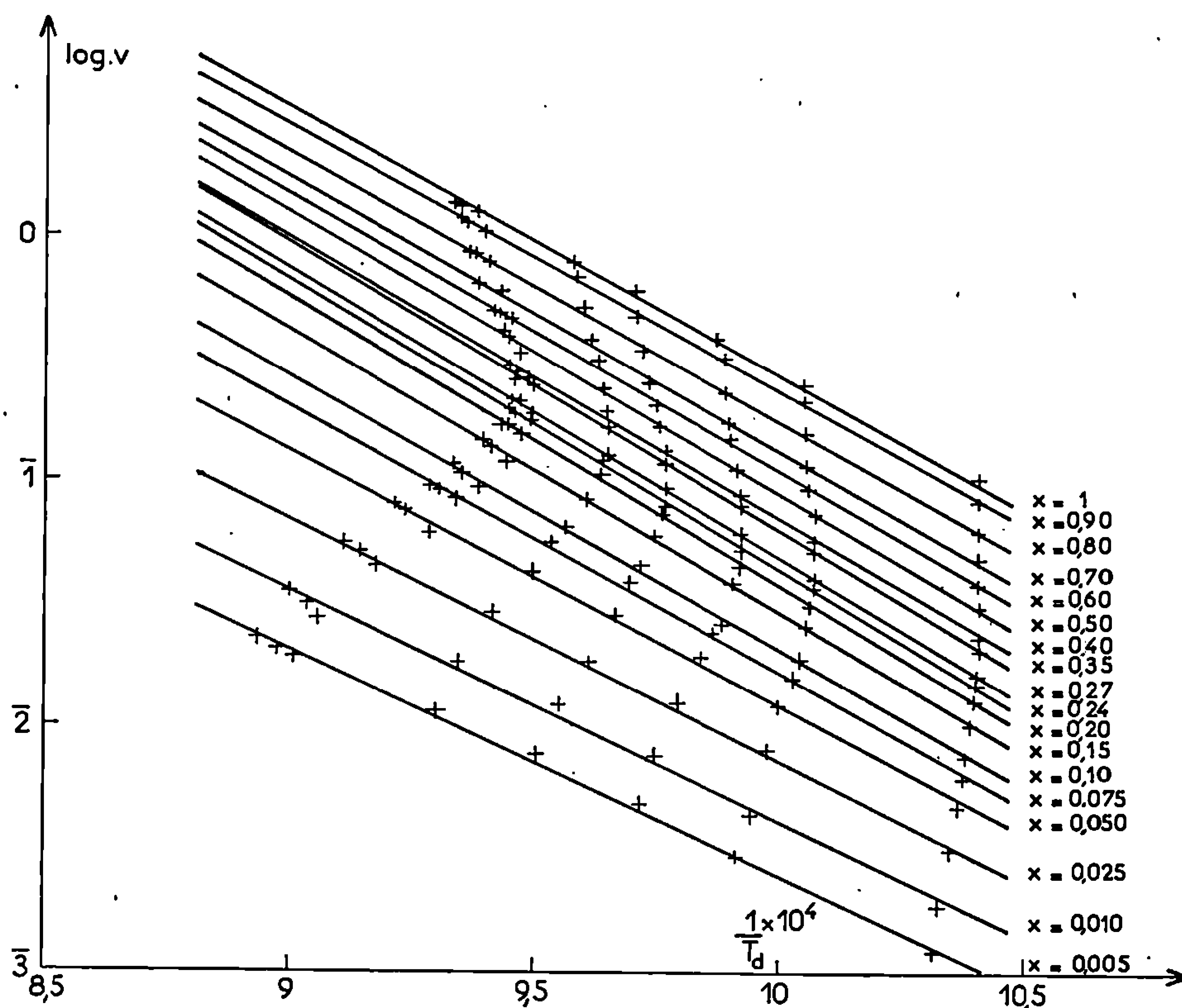
$$1-\sqrt[3]{x}=\sum_{i=1}^{5}\alpha'_i \tau^i. \tag{2}$$

Les coefficients α'_i sont reliés aux coefficients α_i de la loi (1) par l'équation

$$\alpha'_i=\alpha_i t_F^i.$$

Nous avons réalisé la pyrolyse d'échantillons de masse initiale $m_0 = 18{,}434$ g à différentes valeurs de la température initiale θ_0 de

l'enceinte réactionnelle. Pour chacune de ces pyrolyses, les coefficients α'_i de la loi (2) ont été calculés par la méthode des moindres carrés. Le tableau I donne les valeurs de $\sqrt[i]{\alpha'_i}$ et montre que celles-ci sont indépendantes de θ_0. Leurs valeurs moyennes sont les suivantes : $\alpha'_1 = 1{,}939 \pm 0{,}075$,



Variations du logarithme de la vitesse *v* de décomposition en fonction de l'inverse de la température absolue T_d de décomposition, pour différentes fractions non décomposées *x*.

$\sqrt{\alpha'_2} = 2{,}184 \pm 0{,}101$, $\sqrt[3]{\alpha'_3} = 2{,}118 \pm 0{,}097$, $\sqrt[4]{\alpha'_4} = 1{,}715 \pm 0{,}080$ et $\sqrt[5]{\alpha'_5} = 1{,}263 \pm 0{,}058$. On en déduit que toutes les pyrolyses isothermes d'échantillons cubiques de même masse initiale sont représentées par la même courbe $1 - \sqrt[3]{x} = \Phi(\tau)$. En effet, quelle que soit θ_0, pour une valeur

TABLEAU II.

τ.........	0,010	0,030	0,060
x.........	0,934 ± 0,003	0,828 ± 0,005	0,719 ± 0,006
τ.........	0,40	0,50	0,60
x.........	0,189 ± 0,013	0,120 ± 0,010	0,070 ± 0,007
τ.........	0,10	0,20	0,30
x.........	0,609 ± 0,010	0,413 ± 0,015	0,284 ± 0,015
τ.........	0,70	0,80	0,90
x.........	0,035 ± 0,004	0,013 ± 0,002	0,0024 ± 0,0006

donnée de τ, les valeurs de x obtenues expérimentalement sont très voisines. Le tableau II donne les valeurs moyennes de x calculées pour plusieurs valeurs de τ.

2. Étude de l'énergie d'activation apparente de la pyrolyse. — Dans une étude antérieure [3], nous avons émis l'hypothèse que la vitesse v de la décomposition à un instant t était donnée par l'équation suivante :

$$v = -\frac{dm}{dt} = A_1 \frac{S}{S_0} e^{-\frac{E_1}{RT_d}}, \tag{3}$$

où m désigne la masse de carbonate intact à l'instant t, S_0 l'aire initiale de l'échantillon cubique, S l'aire du noyau de carbonate intact au même instant t, T_d la température absolue de décomposition, E_1 l'énergie d'activation apparente, A_1 une constante et R la constante des gaz parfaits.

Cette équation peut s'écrire :

$$\log v = \log A_1 + \frac{2}{3}\log x - \frac{E_1}{4,576\, T_d} \tag{4}$$

en remarquant que $S/S_0 = (m/m_0)^{2/3} = x^{2/3}$.

Tableau III.

x.	$1-\sqrt[3]{x}$.	τ.	E_1 (cal).	ogA_1.
1	0	0	50 000 ± 900	10,363 ± 0,200
0,9	0,034	0,015	49 780 ± 720	10,272 ± 0,150
0,8	0,071	0,036	50 240 ± 1 740	10,285 ± 0,370
0,7	0,112	0,065	50 950 ± 2 100	10,360 ± 0,447
0,6	0,157	0,104	51 530 ± 2 370	10,452 ± 0,505
0,5	0,206	0,150	52 180 ± 1 920	10,552 ± 0,410
0,4	0,263	0,208	52 800 ± 2 140	10,648 ± 0,460
0,35	0,295	0,245	53 540 ± 1 460	10,797 ± 0,310
0,27	0,354	0,312	53 880 ± 1 170	10,841 ± 0,250
0,24	0,378	0,342	53 850 ± 1 470	10,821 ± 0,310
0,20	0,415	0,386	53 505 ± 1 450	10,733 ± 0,308
0,15	0,469	0,452	52 460 ± 2 030	10,480 ± 0,430
0,10	0,536	0,536	51 000 ± 2 150	10,125 ± 0,460
0,075	0,578	0,587	49 610 ± 2 720	9,812 ± 0,570
0,050	0,632	0,651	47 650 ± 3 120	9,366 ± 0,660
0,025	0,708	0,738	44 955 ± 3 450	8,753 ± 0,720
0,010	0,784	0,817	43 180 ± 3 420	8,379 ± 0,710
0,005	0,829	0,860	41 620 ± 2 130	8,033 ± 0,440

Afin de calculer E_1, nous avons utilisé les résultats acquis dans l'étude des décompositions réalisées à différentes valeurs de θ_0. Pour une valeur donnée de x en chacune de ces décompositions, la vitesse v est mesurée graphiquement sur les thermogrammes et la température T_d sur le plan

de décomposition correspondant est déduite de la mesure de la température en divers points du cube [1]. La figure traduit pour quelques valeurs de x les variations linéaires de $\log v$ en fonction de $1/T_d$, vérifiant ainsi l'équation (4). Pour $x = 1$, la droite représente les variations de $\log v_0$ en fonction de $1/T'_0$ ($T'_0 = \theta'_0 + 273$), θ'_0 étant l'ordonnée à l'origine des paraboles traduisant les variations de θ_d en fonction de t [1]. Pour différentes valeurs de x, nous donnons dans le tableau III les valeurs calculées de E_i et de $\log A_i$ ainsi que celles de $1 - \sqrt[3]{x}$ et de τ.

Ce tableau montre que E_i et $\log A_i$ dépendent de τ ou encore de x puisque ces deux variables sont reliées par la loi (2). Ce résultat semble confirmer les vues théoriques de Bliznakov, Bakardjiew et Peshev [4]. Les points représentatifs des variations de E_i et de $\log A_i$ en fonction de τ se placent sur des paraboles d'équation

$$E_i = E_0 + K\tau + L\tau^2, \tag{5}$$

$$\log A_i = \log A_0 + M\tau + N\tau^2, \tag{6}$$

dont les différents coefficients calculés par la méthode des moindres carrés valent $E_0 = 49\,670$, $K = 24{,}07 \cdot 10^3$, $L = -39{,}78 \cdot 10^3$, $\log A_0 = 10{,}212$, $M = 4{,}054$ et $N = -7{,}828$. Les intervalles de confiance avec lesquels E_i et $\log A_i$ peuvent être calculés au moyen des équations (5) et (6) valent respectivement ± 1000 cal et $\pm 0{,}238$ au seuil de probabilité de 0,05.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) J.-P. Auffredic et P. Vallet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 457.
(2) J.-P. Auffredic et P. Vallet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 329.
(3) J.-P. Auffredic, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1093.
(4) G. Bliznakov, I. Bakardjiew et O. Peshev, *C. R. Acad. Bulg. Se.*, 22, n° 3, 1969, p. 261.

(*Laboratoire de Cristallochimie,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes,
Ille-et-Vilaine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Intérêt de la méthode des diagrammes X en faisceau divergent pour l'étude de la déformation et du recuit des cristaux d'aluminium.* Note (*) de MM. **Claude Jourdan, Jean-Louis Bouillot, Gérard Grange** et **Henri Jean Latière**, transmise par M. Louis Néel.

On décrit ici une méthode d'analyse X permettant de matérialiser sur les diagrammes l'aspect d'ensemble du réseau cristallin au cours de la déformation et du recuit.

La méthode des diagrammes X en faisceau divergent semble avoir été peu utilisée, à ce jour, pour l'étude de la déformation et du recuit des cristaux d'aluminium. On sait que les diagrammes obtenus donnent des lignes claires sur le fond sombre du film (coniques constituées par l'intersection du cône de rayons directs, affaiblis par la diffraction et du plan du film).

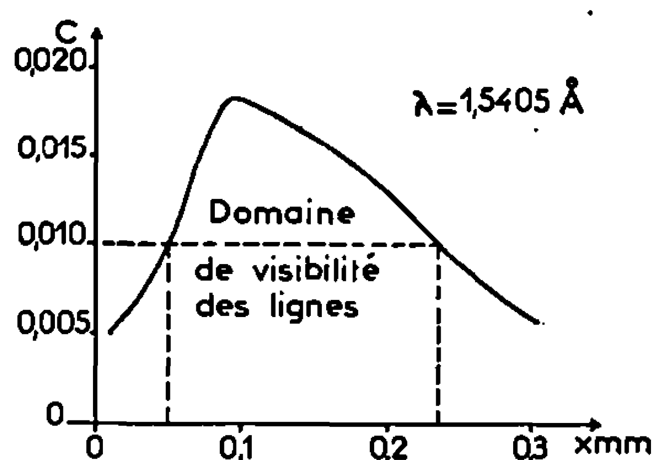


Fig. 1.

Différentes techniques ont déjà été éprouvées par les expérimentateurs : cristal utilisé comme anticathode ([1]), fluorescence due au cristal lui-même ([2]), fluorescence d'une feuille de métal collée au cristal ([3]), cristal placé très près d'une source de rayons X émettant un faisceau largement divergent (les diagrammes correspondent ainsi à une très faible surface du cristal) ([4]).

Nous avons adopté une solution dérivée de cette dernière méthode, mais, contrairement à celle-ci, nous avons placé l'échantillon à une distance telle de la source qu'il soit à peu près entièrement couvert par le faisceau X. Nous obtenons ainsi sur le diagramme des portions de coniques claires, donnant, en quelque sorte, l'image de la totalité de l'échantillon.

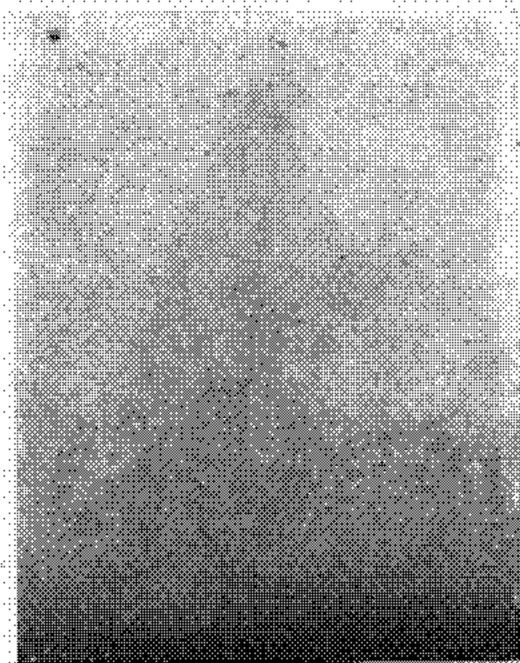
Les intérêts de cette méthode sont en particuliers :

— temps de pose très court (quelques secondes), ce qui permet de suivre, par exemple, le grossissement des grains au cours du recuit;

— grande sensibilité à la déformation, la visibilité et la forme des lignes dépendent beaucoup de la perfection du cristal;

— agrandissement, dû au faisceau divergent, de la partie de l'échantillon irradiée.

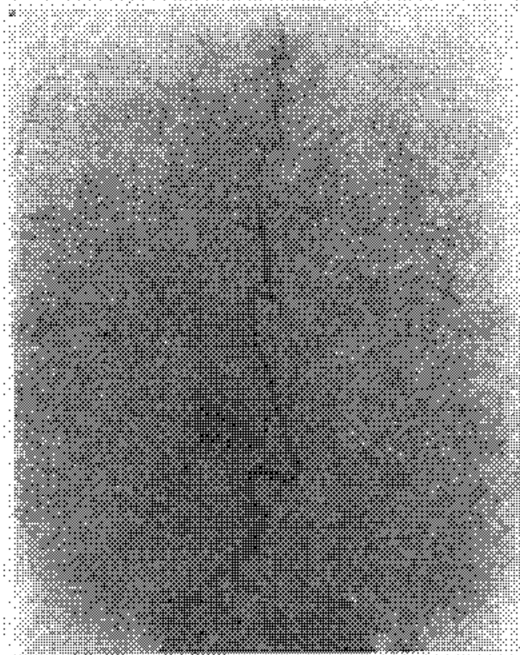
L'utilisation de cette méthode nécessite la connaissance de la courbe définissant le domaine de visibilité des lignes claires : en effet, ces lignes ne sont visibles que si leur contraste par rapport au fond sombre du film est suffisant ([4]).



(*a*) $e < 0,1$ %.



(*b*) $e = 1$ %.



(*c*) $e = 2,5$ %.



(*d*) $e = 4,5$ %.

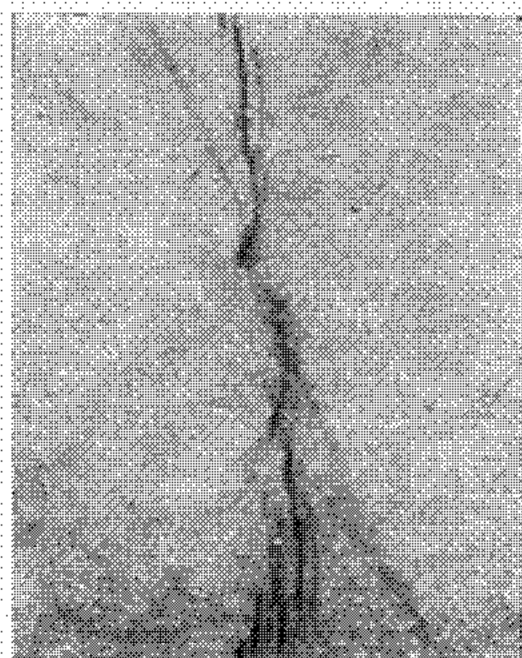
Fig. 2. — Ligne couvrant 12 mm d'échantillon (le contraste est ici inversé). Selon l'orientation, le doublet K_{α_1} et K_{α_2} est visible.

Nous avons tracé cette courbe donnant le contraste C en fonction de l'épaisseur X d'un échantillon d'aluminium pour la radiation Cu K_{α}, utilisée pour tous nos diagrammes (*fig.* 1). Si on définit le domaine de visibilité des lignes par un contraste C supérieur à 0,01, l'épaisseur de l'échantillon doit être comprise entre 0,05 et 0,23 mm. Nous avons choisi une épaisseur de 0,16 à 0,18 mm.

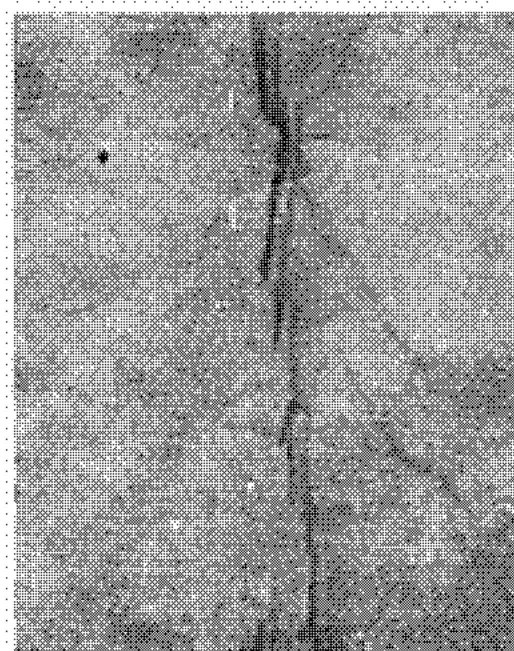
Exemples d'application. — 1. *Étude de la déformation.* — L'échantillon est placé dans une petite machine de traction devant le faisceau X. La traction est effectuée à vitesse constante et arrêtée pour chaque

diagramme. Les diagrammes *a*, *b*, *c* et *d* (*fig.* 2) montrent l'évolution caractéristique d'une ligne claire lors de la traction à température ambiante.

Un allongement *e* de moins de 0,1 % produit un épaississement de la ligne, celle-ci étant très difficile à observer en l'absence de toute déformation. Après cet épaississement, apparaissent des ondulations de la ligne (vers 0,2 %) qui prennent naissance aux frontières du grain. Au fur et à mesure que la déformation croît, les ondulations augmentent d'amplitude et se ressèrent près des frontières [5]; elles oscillent autour de la position initiale de la ligne et se développent en pointe aiguë d'un côté, l'autre étant plus arrondi [6].



(*a*) État déformé 1,25 % (5e cycle).



(*b*) État recuit suivant.

Fig. 3. — Portion de ligne couvrant 2,5 mm d'échantillon.

2. *Étude de la polygonisation.* — Nous avons obtenu des diagrammes résultant de l'étude de cycles de traction (0,25 %) à température ambiante et recuits (600°C), méthode favorisant la formation d'une sous-structure [7].

Lors de la traction, on constate la même évolution que précédemment : épaississement et petites ondulations de la ligne (*fig.* 3 *a*). Après recuit, on note une fragmentation de la ligne en petits morceaux désunis (*fig.* 3 *b*). Chaque morceau correspond à un sous-bloc du cristal. Deux fragments adjacents de cette ligne correspondent à deux sous-blocs dans le cristal légèrement désorientés l'un par rapport à l'autre. Les sous-blocs sont de meilleur état cristallin que l'état déformé précédent (redressement et affinement du petit morceau de ligne). La sensibilité de la méthode permet donc de déceler, dès 0,25 % d'écrouissage et après recuit, un début de réorganisation du réseau.

3. *Étude de la recristallisation.* — Cette méthode nous a permis de suivre un phénomène aussi rapide que le grossissement des grains d'un métal, du fait des poses très courtes effectuées à une cadence rapide (un film

toutes les 7 s). Les lignes claires s'étendent jusqu'aux joints de grains. Lorsque ces joints se déplacent, les lignes suivent ce déplacement. On peut ainsi localiser le lieu et l'instant d'apparition d'un grain. Ceci nous a permis de mesurer le temps d'incubation qui précède la naissance d'un cristal [8] : il est pour l'aluminium de l'ordre de quelques minutes (5 à 10 mn en général).

En conclusion, cette méthode est très sensible à la déformation et au recuit, et donne, en quelque sorte, une image d'ensemble du réseau cristallin. Elle nous a permis de localiser au voisinage des frontières les zones de plus grande déformation et d'effectuer une mesure assez précise du temps d'incubation qui précède la recristallisation.

(*) Séance du 22 juin 1970.

(1) W. Kossel, *Ergeb. Exact. Naturwiss.*, 16, 1937, p. 219.
(2) G. Borrmann, *Z. Kristall.*, 100, 1939, p. 228.
(3) W. May, *Nature*, 163, avril 1949, p. 569.
(4) K. S. Lonsdale, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 240 A, 1947, p. 219.
(5) C. Jourdan, *Diplôme d'Études supérieures*, Marseille, juin 1958.
(6) J.-L. Bouillot, *Thèse 3e cycle*, Marseille, mai 1969, p. 27.
(7) C. Jourdan, *Thèse d'État*, Marseille, 1965, p. 17.
(8) P. Laurent, *Métaux, Corrosion, Industries*, 337, septembre 1953, p. 329.

(*Centre de Recherches physiques,*
31, *chemin Joseph-Aiguier,*
13-*Marseille*, 9e,
Bouches-du-Rhône.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des éléments du cisaillement complémentaire survenant durant la transformation isotherme, à 420°C, d'un alliage* Fe-C-Si *à* 3,9% Si et 1,02 % C. Note (*) de MM. **Jean-Marie Schissler** et **Gérard Metauer**, présentée par Jacques Pomey.

Dans cet alliage, la transformation isotherme à 420°C se déroule suivant un processus martensitique dont le cisaillement complémentaire est défini par $(1\bar{1}1)_{cfc}$ et $[\bar{1}01]_{cfc}$. Il se forme ainsi une phase martensitique fugace caractérisée par la valeur (c/a) 420°C = 1,074 qui permet de l'identifier à la martensite brute de trempe.

Nous avons montré, dans deux notes récentes [1], [2] que la structure de l'alliage Fe-C-Si à 1,02 et 3,9 % Si obtenue par austénitisation à 1130°C suivie d'une trempe puis d'un maintien isotherme de 30 mn à 420°C, est constituée par de la ferrite et de l'austénite enrichie à 2 % environ de carbone, en relation d'orientation de Wassermann-Nishiyama avec un plan d'accolement voisin de $(253)_{cfc}$.

La formation de cette structure, avant toute précipitation de carbures aux interfaces et à une température nettement inférieure à la température T_0 pour laquelle l'énergie libre de transformation de la martensite est nulle résulterait, à notre avis, d'une transformation par cisaillement.

Avec les axes précédemment choisis [2] la correspondance de Bain est

$$(bCf) = \begin{pmatrix} 1\bar{1}0 \\ 110 \\ 001 \end{pmatrix}.$$

Nous avons analysé tous les modes de cisaillement du réseau cubique à faces centrées [3] suivant les plans qui contiennent les directions $\langle 011 \rangle_\gamma$ qui, dans le réseau de la martensite, seront des directions de glissement.

La seule solution à ce problème est représentée sur le stéréogramme de la figure :

— plan de cisaillement $p'_2 = (1\bar{1}1)_{cfc}$;

— direction de cisaillement $d_2 = [\bar{1}01]_{cfc}$.

L'angle de cisaillement critique α, déterminé par tâtonnements est de 6°.

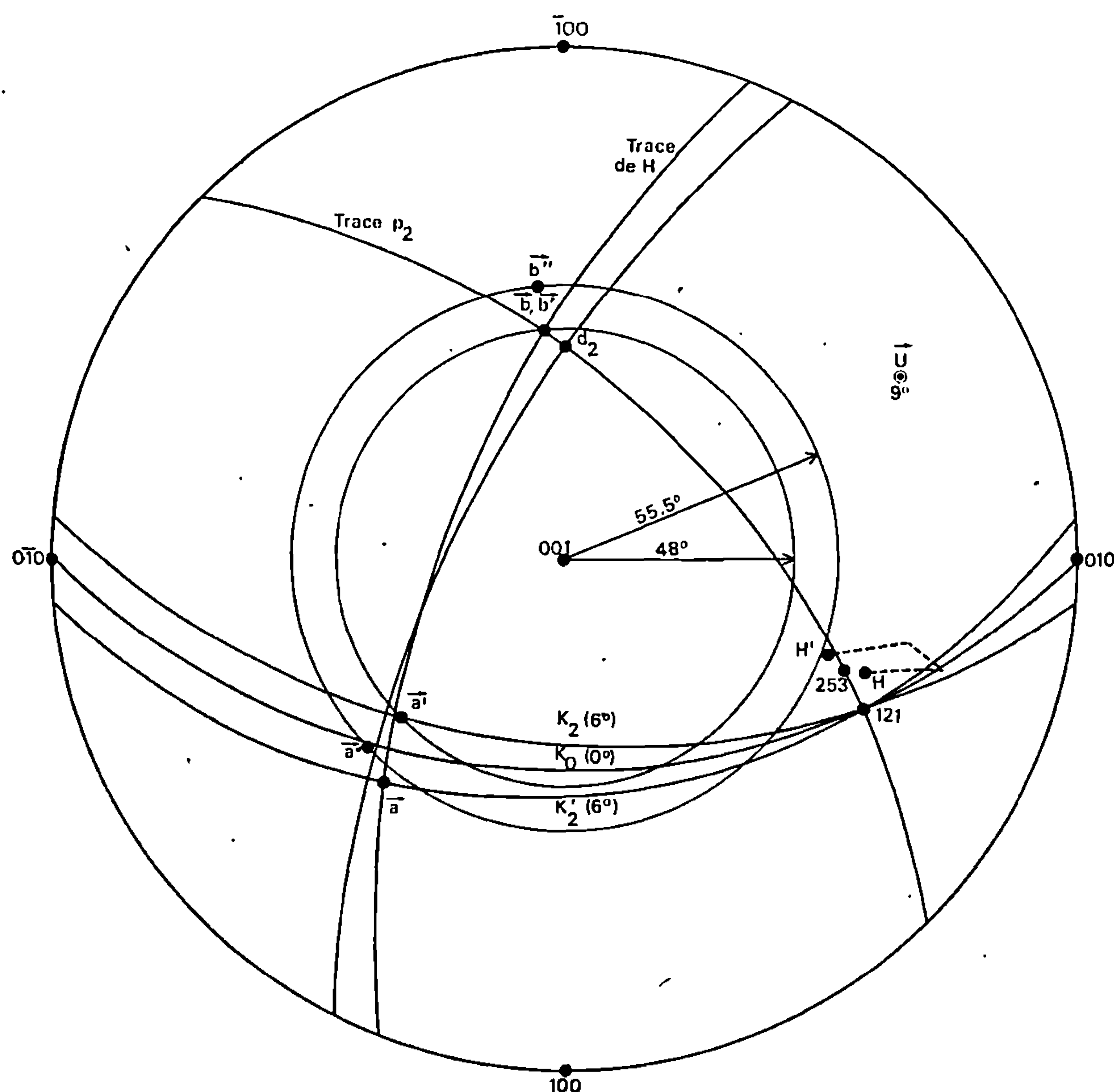
Le demi-angle du cône initial est $\varphi_i = 48°$, celui du cône final $\varphi_F = 55° 50$.

Les tangentes de ces angles permettent de calculer les valeurs des distorsions principales $\eta_i = \eta_2$, η_3 grâce aux relations

$$\text{tg}^2 \varphi_i = \frac{1 - \eta_3^2}{\eta_1^2 - 1}, \qquad \text{tg}\,\varphi_F = \left(\frac{\eta_1}{\eta_3}\right) \text{tg}\,\varphi_i.$$

Nous avons obtenu

$$\eta_1 = 1,1089725, \qquad \eta_3 = 0,8464794, \qquad \Delta V = 1,0412.$$



Recherche des éléments définissant le cisaillement permettant le passage de l'austénite à la martensite fugace à partir du plan d'accolement expérimental (²).

Puisque $\eta_1 = \eta_2 = a\sqrt{2}/a_0$, et $\eta_3 = c/a_0$ où a_0 est la valeur du paramètre de la phase mère à 420°C, a_0 et c celles de la phase produit à la même température, on peut calculer la valeur de c/a pour la phase produit à partir du rapport η_3/η_1. On obtient ainsi $c/a = 1{,}074$.

Nous avons également relevé la position du pôle du plan d'accolement correspondant à $\Delta V = 1{,}04$ et $c/a = 1$. Ce pôle est hors du cône de dispersion contenant tous les pôles expérimentaux observés.

Dans ces conditions, la transformation se fait d'abord par un processus de type martensique dont le produit n'est pas une phase cubique centrée mais une martensite de rapport d'axes égal à 1,074. C'est par décomposition rapide que cette dernière phase donne ensuite naissance à la ferrite bainitique en libérant du carbone qui enrichit l'austénite environnante. La valeur de c/a permet de déterminer le taux de carbone en insertion dans la martensite fugace.

Nous avons pu montrer que cette martensite fugace possède la même teneur en carbone que la martensite que l'on obtient directement en trempant l'alliage depuis 1130°C.

Pour le faire, nous avons étudié les variations du rapport d'axes c/a de la martensite de trempe directe entre 20 et — 195°C grâce au dispositif de diffraction aux basses températures mis au point par M. Gantois et J. Poirson ([4]). L'extrapolation de 20°C ou c/a vaut 1,0430 ± 0,0005 à 420°C, donne une valeur minimale de 1,0525 et une valeur maximale de 1,0860 Mais le lissage de la courbe passant par les points expérimentaux donne la valeur $c/a = 1,081$ qui n'est pas très différente dela valeur de 1,074 que nous avons obtenue précédemment en analysant le mécanisme de cisaillement.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

([1]) J.-M. Schissler et G. Metauer, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1162.

([2]) J.-M. Schissler et G. Metauer, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1785.

([3]) A. G. Crocker et B. A. Bilby, *Acta Met.*, 9, n° 7, 1961, p. 678.

([4]) J. Poirson, *D. E. S.*, Nancy, 1970.

(*Laboratoire de Métallurgie*
et Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S. sous le n° 26,
Groupe de Métallurgie physique,
E.N.S.M.I.M.,
parc de Saurupt, 54-*Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Déterminations potentiométriques de quelques constantes de dissociation des perchlorates dans le diméthoxy-1.2-éthane.* Note (*) de Mme **Georgette Demange-Guérin** et Mlle **Arlette Caillet**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le diméthoxy-1.2-éthane, solvant peu dissociant ($\varepsilon = 7,2$), il existe très peu d'ions libres en solution aux concentrations couramment utilisées. Des constantes de dissociation des perchlorates d'argent, de lithium, de sodium, de tétrabutylammonium, et de l'acide perchlorique, ont été déterminées par potentiométrie à une électrode d'argent. Cette étude a été conduite pour deux concentrations en eau résiduelle 10^{-2} et 10^{-1} M.

Le diméthoxy-1.2-éthane (ou DME) est un solvant peu dissociant. Sa constante diélectrique est de 7,2 à 25°C [1]. Son moment dipolaire est de 1,71 D [2].

Lorsque l'on dissout un sel, les molécules AB sont en équilibre avec les paires d'ions A^+B^- et des ions libres en solution A^+ et B^-, équilibres auxquels correspondent :

— la constante de solvolyse k_s :

$$k_s = \frac{|A^+B^-|}{|AB|};$$

— la constante de dissociation ionique k_D :

$$k_D = \frac{|A^+|.|B^-|}{|A^+B^-|};$$

— la constante de dissociation globale k_G :

$$k_G = \frac{|A^+|.|B^-|}{|AB| + |A^+B^-|} \qquad \left(= \frac{k_D}{1 + k_s}\right).$$

Les constantes de dissociation globale des perchlorates d'argent, de lithium, de sodium, de tétrabutylammonium, et de l'acide perchlorique, ont été déterminées dans le DME par potentiométrie.

On étudie les variations du potentiel pris par une électrode d'argent en équilibre avec des solutions de concentrations variables en perchlorate d'argent.

1° En l'absence d'électrolyte indifférent, ceci permet de déterminer k_{AgClO_4}.

2° L'électrode d'argent étant indicatrice de perchlorate, en présence d'un perchlorate, électrolyte indifférent, il est possible d'atteindre la constante de dissociation de cet électrolyte.

1. DÉTERMINATION DE k_{AgClO_4}. — L'électrode d'argent est indicatrice de la concentration en ions argent selon la relation

$$E = E_0 + 0,059 \log |Ag^+|, \qquad (1)$$

E_0 est le potentiel normal du système $Ag\downarrow/Ag^+$.

Lorsque du perchlorate d'argent est introduit dans le DME à la concentration a, il est partiellement dissocié en paires d'ions et en ions :

$$a = |AB| + |A^+B^-| + |A^+|.$$

Dans ce qui suit $|AB|_t$ désigne la concentration des molécules et des paires d'ions, l'expérience ne nous permettant pas de les distinguer.

Selon les valeurs relatives de a et de k_{AgClO_4}, trois cas peuvent se présenter :

1° $|AB|_t$ est négligeable devant $|A^+|$, le potentiel varie selon la relation (1).

2° $|A^+|$ est négligeable devant $|AB|_t$, La variation du potentiel s'exprime par la relation (2)

$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \log k_G + \frac{0,059}{2} \log a. \qquad (2)$$

3° Dans le cas intermédiaire le potentiel suit une loi plus générale :

$$E = E_0 + 0,059 \log \frac{k_G}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4a}{k_G}} - 1 \right). \qquad (3)$$

Les conditions opératoires exigées par le premier cas ne peuvent être obtenues expérimentalement.

Les équations (2) et (3) permettent de déterminer E_0 et k_{AgClO_4} (*voir* tableau).

2. DÉTERMINATION DE CONSTANTES DE DISSOCIATION DE PERCHLORATES. — Un perchlorate est introduit comme électrolyte indifférent à une concentration C_0 très supérieure à celle du perchlorate d'argent. Ceci afin de permettre les deux approximations suivantes :

— l'électrolyte reste principalement en solution sous forme de molécules ou paires d'ions;

— la concentration en ions ClO_4^- provenant de la dissociation de $AgClO_4$ est toujours négligeable devant celle provenant de la dissociation de l'électrolyte.

Ces deux considérations permettent de simplifier les calculs.

Le potentiel pris par l'électrode d'argent en équilibre avec des solutions de concentration variable en perchlorate d'argent, varie linéairement avec le logarithme de cette concentration :

$$E = E_0 + 0,059 \log a - 0,059 \log \left(1 + \frac{\sqrt{k_{MClO_4} . C_0}}{k_{AgClO_4}} \right).$$

L'ordonnée à l'origine est fonction de la constante de dissociation de l'électrolyte introduit et de sa concentration.

On calcule ainsi les constantes de dissociation des perchlorates envisagés précédemment.

3. Résultats. — Les déterminations ont été conduites pour deux concentrations en eau : 10^{-2} et 10^{-1} M. Les différents résultats figurent dans le tableau suivant sous forme de pK. L'erreur sur ces constantes Δ pK a également été déterminée :

Tableau.

H_2O	10^{-1} M.		10^{-2} M.	
E_0(mV)	205 ± 16.		214 ± 16.	
$MClO_4$	pK.	Δ pK.	pK.	Δ pK.
$AgClO_4$	3,8	0,2	4,0	0,2
$NaClO_4$	3,9	0,3	4,1	0,3
$LiClO_4$	4,4	0,3	4,2	0,5
NBu_4ClO_4	5,1	0,3	5,2	0,3
$HClO_4$	4,1	0,3	4,4	0,5

4. Conclusion. — Dans le DME, solvant peu dissociant, les constantes de dissociation des différents perchlorates envisagés sont de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} mole.l^{-1}.

Il semble que ces constantes soient indépendantes de la concentration en eau dans le domaine de concentration compris entre 10^{-1} et 10^{-2} M.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) G. Charlot et B. Trémillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(2) K. Kimura et R. Fujisuiro, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 88, n° 2, 1966, p. 307.

(*Laboratoire de Chimie analytique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C.N.R.S., 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.*)

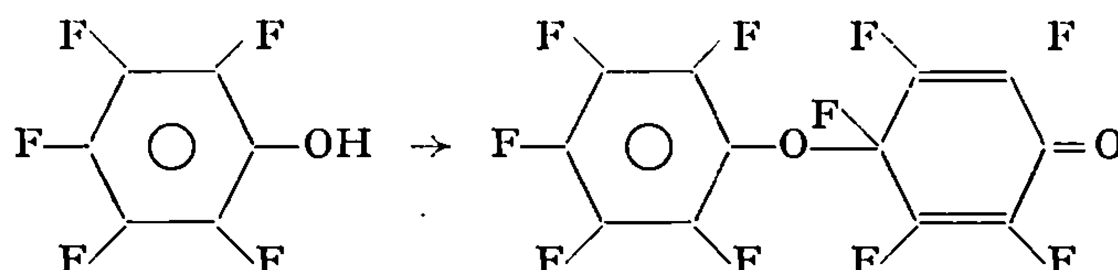
CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des phénols polyfluorés.*

Note (*) de MM. **Léon Denivelle**, **René Chesneau** et **Huynh Anh Hoa**, présentée par M. Georges Champetier.

Parmi les produits d'oxydation ménagée du pentafluorophénol, on peut saisir une cyclahexadiènone de duplication du radical pentafluorophénoxyle. L'action de l'acide hypochloreux sur le pentafluorophénol et celle du chlore sur le pentafluorophénate de sodium permettent d'obtenir un « pseudohypochlorite » à structure de cyclohexadiène-2.4 one-1, alors que l'action du brome sur le même phénate conduit à un « pseudohypobromite » à structure de cyclohexadiène-2.5 one-1. La décomposition de ce phénate peut être réalisée de manière à former de l'octofluorodioxine.

Une publication de V. D. Shteingarts, A. G. Budnik, G. G. Yakobson et N. N. Vorozhtsov, qui signale la formation de pentafluoro-2.3.4.5.6 pentafluorophénoxy-4 cyclohexadiène-2.5 one-1 par oxydation du pentafluorophénol au moyen d'oxyde de plomb, nous incite à communiquer les résultats obtenus au cours d'essais exécutés dans notre laboratoire dans le cadre de recherches antérieures sur les phénols polysubstitués (1) :

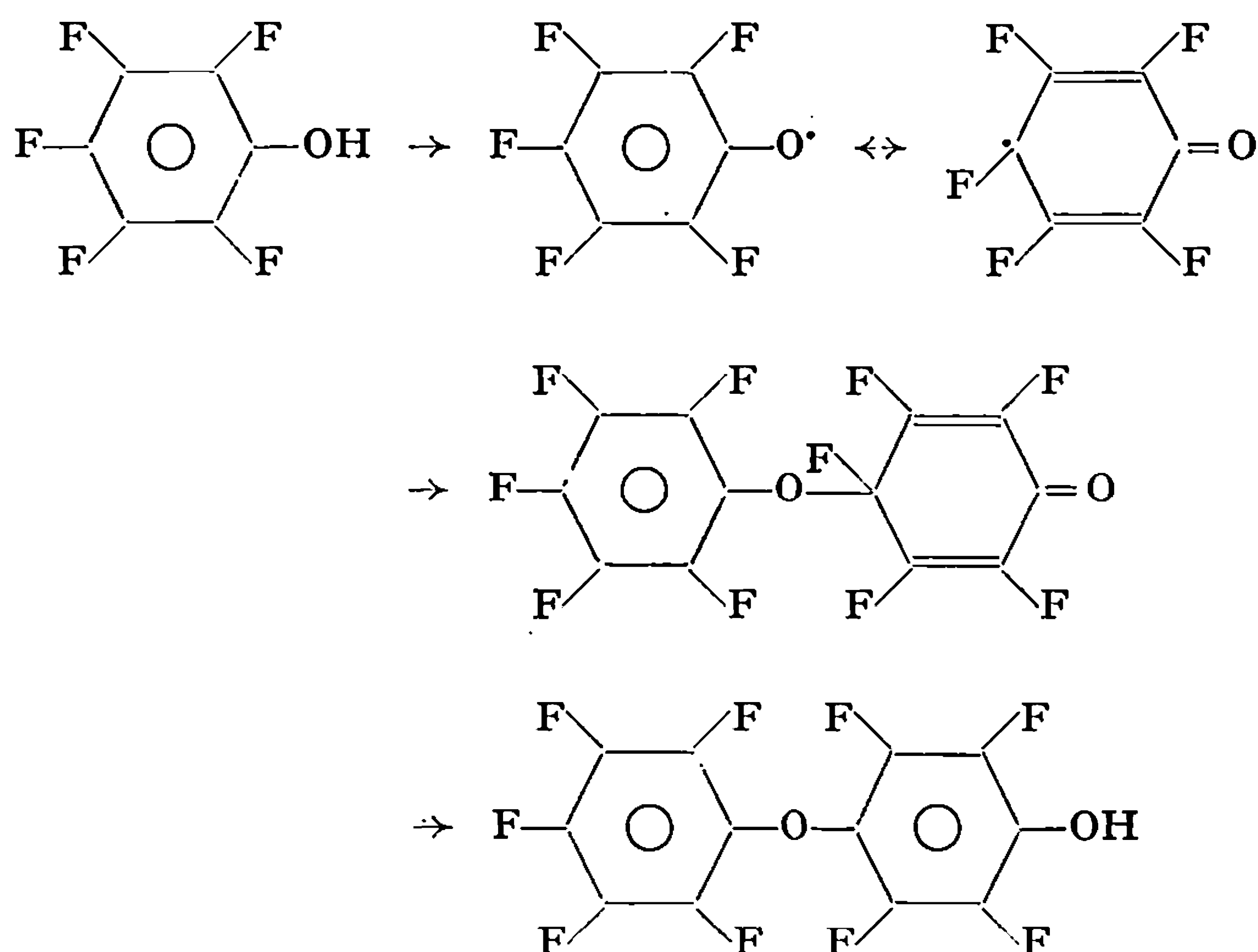
Dans un Mémoire (2), datant de 1962 et intitulé *Contribution à l'étude des phénols polyfluorés*, l'un de nous a examiné l'action de divers oxydants, sur le pentafluorophénol et observé aussi, avec l'oxyde de plomb en milieu benzénique et, par ailleurs, avec l'acide nitrique en solution aqueuse, la formation d'un composé cyclohexadiénonique de duplication du radical pentafluorophénoxyle; ce composé est accompagné de tétrafluoro-*p*-quinone dans le cas de l'oxydation nitrique.



Nous avons contrôlé ultérieurement qu'au cours de ces réactions, il n'apparaît pas de polyéthers analogues à ceux qui se forment lors de l'oxydation du pentabromophénol $C_6Br_5O(C_6Br_4O)_nC_6Br_5O$ (3), de telle sorte que, dans des conditions d'oxydation identiques, pentafluoro- et pentachlorophénol conduisent à des produits de même structure.

La réduction de la pentafluoro- pentafluorophénoxycyclohexadiènone par l'iodure de sodium en milieu acétonique ou par l'hydrosulfite de sodium, conduit au tétrafluoro-2.3.5.6 pentafluorophénoxy-4 phénol ou hydroxy-4 nonafluoro oxyde de phényle, F 106°.

Le Mémoire précité signale, par ailleurs, que l'action de l'acide hypochloreux sur le pentafluorophénol et du chlore sur le pentafluorophénate de sodium en milieu anhydre, conduisent à un « pseudohypochlorite » de pentafluorophényle à structure cyclohexadiénonique; ce composé réagit avec les



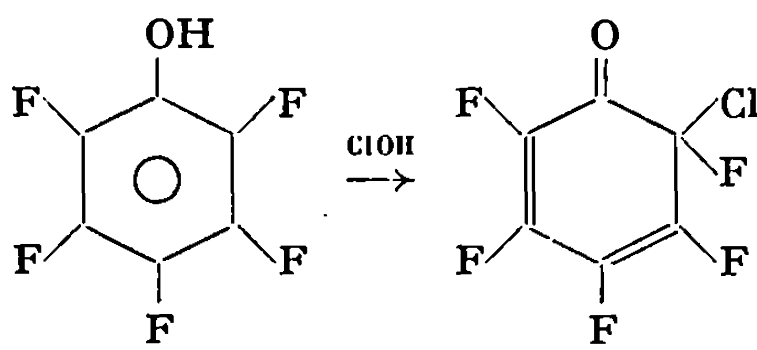
iodures alcalins en milieu alcoolique en libérant 2 atomes d'iode par molécule :

Cl actif trouvé, 32,2 %, calculé pour C_6F_5OCl, 32,5 %.

Les spectres d'absorption :

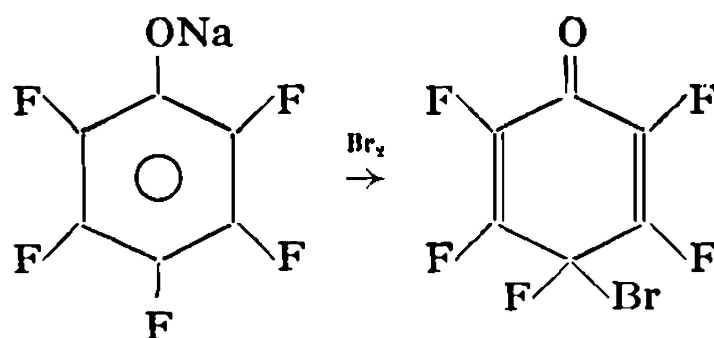
Infrarouge : bande C=O vers 5,80 μ; liaisons C=C cyclohexadiénoniques à 6,04 et 6,56 μ;

Ultraviolet : λ_{max} à 334 mμ; $\varepsilon = 1250$,
permettent de conclure à une structure de cyclohexadiène-2.4 one-1, il s'agit de la pentafluoro-2.3.4.5.6 chloro-6 cyclohexadiène-2.4 one-1,



Plus récemment, nous avons isolé, par action de brome sur le pentafluorophénate de sodium anhydre, le « pseudohypobromite » qui possède comme tous les « pseudohypobromites » que nous avons étudiés [4], une structure

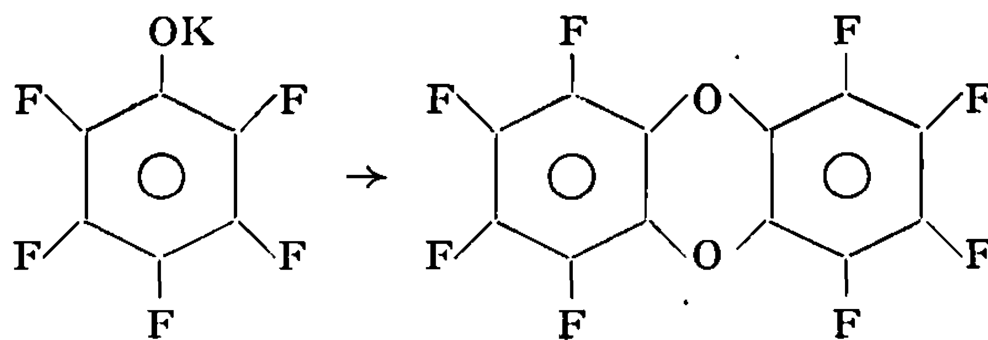
de cyclohexadiène-2.5 one-1,



Br % trouvé, 29,93; Br % calculé pour C_6F_5OBr, 30,41 %.

Spectre ultraviolet : $\lambda_{max} = 232$ mμ; ε = 11900.

Nous signalerons encore que le Mémoire décrit la préparation de l'octafluorodibenzodioxine ou octafluorodioxyphénylène jusqu'alors inconnue ([5]), qui a été obtenue avec un rendement de 37 % par décomposition du pentafluorophénate de potassium anhydre entre 250 et 290° sous une pression de 13 mm :



Le spectre infrarouge présente la vibration du pont éther à 8 μ.

Poursuivant ces recherches nous avons constaté que la décomposition du sel de sodium anhydre, à pression normale mais en présence de cuivre en poudre, aux environs de 300° conduit aussi à l'octofluorodioxine, toutefois le rendement ne dépasse pas 16 %.

Un brevet de « National Polychemicals » ([6]) signale qu'en opérant à 350°, sous pression normale, on trouve dans les produits de transformation du pentafluorophénate de sodium, le polyéther $C_6F_5(OC_6F_4)_nOH$, qui se forme aussi au cours d'une réaction brutale, par décomposition du pentafluorophénate d'argent à 200-205°.

Enfin, nous avons examiné l'action de l'iode en solution acétonique bouillante sur le pentafluorophénate de sodium et obtenu une pentafluorophénoxy acétone $C_6F_5OCH_2COCH_3$ résultant de la condensation du phénate avec l'iodacétone qui prend naissance par action prolongée de l'iode sur l'acétone; il apparaît en même temps de petites quantités de dipentafluorophénoxyacétone symétrique; le même essai, conduit en milieu d'alcool éthylique, laisse le phénate inaltéré. Ces résultats sont à rapprocher de ceux qui ont été obtenus ([3]) avec le pentabromophénate de sodium; dans ce cas aussi l'action de l'iode en milieu d'acétone conduit à une phénoxy-

acétone et non à un polyéther comme cela se produit tant avec le trichloro qu'avec le pentachlorophénate de sodium (7).

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) L. DENIVELLE et R. FORT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 340; 240, 1955, p. 1550, 2423 et 2542; 238, 1954, p. 124. — R. FORT, *Ann. Chim*, 13e série, 4, 1959, p. 218. — L. DENIVELLE, R. FORT et PHAM VAN HAI, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2766. — M. HEDAYATULLAH et L. DENIVELLE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2369. — L. DENIVELLE et R. CHESNEAU, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1646. — L. DENIVELLE, J. P. CHALAYE et M. HEDAYATULLAH, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5531. — M. HEDAYATULLAH, D. BOUZARD et L. DENIVELLE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 534.

(2) R. CHESNEAU, *Thèse*, Conservatoire National des Arts et Métiers, 1962.

(3) L. DENIVELLE, J. P. CHALAYE et M. HEDAYATULLAH, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5531.

(4) L. DENIVELLE et R. FORT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2542.

(5) L. DENIVELLE, R. FORT et PHAM VAN HAI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1538.

(6) Brevet anglais n° 887.691 de 1962.

(7) M. HEDAYATULLAH et L. DENIVELLE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2369.

(Laboratoire de Chimie textile et tinctoriale, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, *rue Saint-Martin,* 75-*Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Inéquivalence magnétique de protons méthyléniques dans quelques* N-*benzyl oxo-2 pipérazines.* Note (*) de Mme **Annie Sut** et M. **Armand Lattes**, présentée par M. Georges Champetier.

L'introduction d'une asymétrie en position 3 ou 6 dans des N-benzyl oxo-2 pipérazines se traduit par une inéquivalence magnétique des protons méthyléniques. L'obtention sélective de dérivés méthylés en 6 et leur transformation en pipérazines sont également rapportées.

Au cours d'une étude préalable concernant la N-monoalcoylation de quelques dérivés des oxo-2 et dioxo-2.5 pipérazines ([1]) nous avons été amenés à synthétiser des composés N-benzyliques dont certains présentaient un phénomène d'inéquivalence magnétique pour les deux atomes d'hydrogène du méthylène du groupement benzyle.

D'une façon générale, cette inéquivalence peut être attribuée :

— à une population différente en conformères, liée : soit à une inversion lente de l'azote ou du cycle, soit à l'empêchement stérique de rotation du groupement benzyle ([2]);

— à l'asymétrie moléculaire due à la présence d'atomes de carbones asymétriques ([3]);

— ou à une combinaison de ces facteurs ([4]).

Dans le cas des dioxo-2.5 pipérazines, leur structure plane [([5]), ([6]), ([7])] permet d'éliminer un effet conformationnel du cycle. De plus, la variation des déplacements chimiques avec les changements de solvant, associée à la stabilité de la constante de couplage, laisse prévoir que l'asymétrie moléculaire est un facteur important de cette inéquivalence [([2]), ([8])].

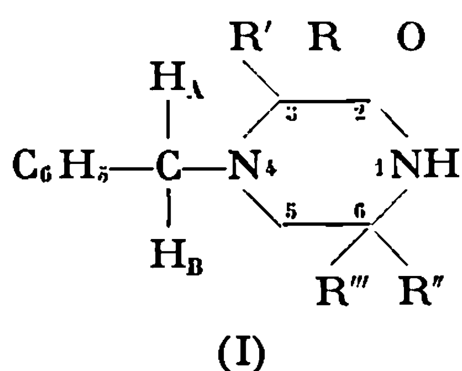
Nous avons abordé l'étude de ce phénomène à partir des oxo-2 pipérazines, nous attachant plus spécialement à reconnaître l'influence de l'éloignement du centre d'asymétrie. Le tableau I résume les premiers résultats que nous avons obtenus ([9]).

L'examen de ce tableau montre que :

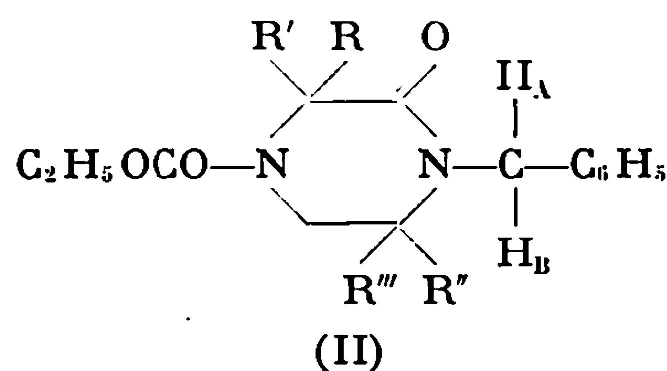
1° il y a inéquivalence seulement si la molécule possède un centre d'asymétrie;

2° dans le cas du groupement benzyle sur l'azote de la fonction amine (position 4), l'inéquivalence peut apparaître, que le centre d'asymétrie soit en 3 ou 6. Il y a lieu de remarquer cependant que l'effet maximal s'observe pour l'asymétrie en 3 et que pour la position 6 (composés 4 et 6) il faut ajouter un effet conformationnel pour qu'elle apparaisse (diméthylation en 3);

TABLEAU I.



(I)



(II)

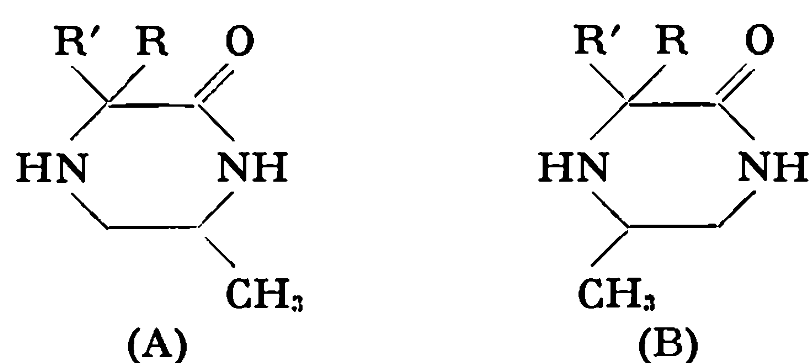
	N°		Solvant.	δ_A.	δ_B.	J_{AB}.	R = CH_3. δ.	R = CH_3. J.	R' = CH_3. δ.	R' = CH_3. J.
(I)	1.	R = R' = CH_3; R'' = R''' = H	$CDCl_3$	3,62	3,62	–	1,46	–	–	–
(I)	2.	R = CH_3; R' = R'' = R''' = H	$CDCl_3$	3,11	4,01	14	1,46	7	–	–
(I)	3.	R = C_2H_5; R' = R'' = R''' = H	$CDCl_3$	3,34	3,92	13,5	–	–	–	–
(I)	4.	R = R' = R'' = H; R''' = CH_3	$CDCl_3$	3,45	3,45	–	–	–	1,12	6
(I)	5.	R = R'' = CH_3; R' = R''' = H	CD_3COCD_3	3,26	4,0	13,5	1,46	6,5	1,05	6
(I)	6.	R = R' = R'' = CH_3; R''' = H	$CDCl_3$	3,45	3,75	14,5	1,36; 1,46	–	1,03	6,5
			DMSOD$_6$	3,45	3,62	14	1,30; 1,35	–	0,98	6,5
(II)	7.	R = CH_3; R' = R'' = R''' = H	$CDCl_3$	4,47	4,67	14,5	1,42	7	–	–
(II)	8.	R = R' = CH_3; R'' = R''' = H	CCl_4	4,51	4,51	–	1,65	–	–	–
(II)	9.	R = R' = R'' = H; R''' = CH_3	$CDCl_3$	(*)	(*)	15	–	–	1,09	7

(*) Non mesurable.

3° dans le cas du groupement benzyle sur l'azote de la fonction amide (position 1), le même phénomène se retrouve quelle que soit la position du carbone chiral.

Ces résultats nous incitent à penser que, dans le cas des oxo-2 pipérazines, l'inéquivalence observée peut être attribuée surtout à l'asymétrie intrinsèque de la molécule, mais que celle-ci est perturbée parfois par un effet conformationnel. En effet, on peut voir que le changement de solvant affecte peu la constante de couplage J_{AB} (signe d'une asymétrie intrinsèque) et que les petites perturbations peuvent s'expliquer par une modification de l'équilibre conformationnel.

La synthèse des composés substitués en 6 (nos 4, 5 et 6) a été réalisée dans chaque cas à partir du mélange des deux isomères :



L'encombrement du groupement fonctionnel amine secondaire en (B) inhibe l'attaque par le chlorure de benzyle et l'on obtient seulement le dérivé N-benzyl de la forme (A).

Cette sélectivité nous a permis, par réduction des oxo-2 pipérazines, de préparer les pipérazines correspondantes dont le tableau II montre quelques exemples.

TABLEAU II.

N°		Solvant.	R = CH_3. δ.	R = CH_3. J.	R″ = CH_3. δ.	R″ = CH_3. J.	δH_A.	δH_B.	J_{AB}.
10.....	R = CH_3; R′ = R″ = H	$CDCl_3$	1,09	5,5	–	–	3,10	4,02	13,5
11.....	R = R′ = H; R″ = CH_3	$CDCl_3$	–	–	0,94	6	3,45	3,45	–
12.....	R = R″ = CH_3; R′ = H	CCl_4	1,09	5,5	0,86	6,5	2,91	4,10	13,2
13.....	R = R′ = R″ = CH_3	$CDCl_3$	1,05-1,11	–	0,91	6,5	2,95	3,97	14

On peut remarquer sur ce tableau que les déplacements chimiques observés permettent d'apporter une preuve supplémentaire quant à l'attribution des formes (A) aux dérivés synthétisés : les protons des groupements CH_3 en α du groupe N benzyle résonnent à des champs plus forts que les protons des groupements CH_3 en β. De plus, les remarques précédentes concernant l'inéquivalence dans les oxo-2 pipérazines s'appliquent également aux cycles saturés.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) A. SUT, M. PODESTA et A. LATTES, *Chimie thérapeutique*, 3, 1969, p. 167.

(2) G. M. WHITESIDES, J. J. GROCKI, D. HOLTZ, H. STEINBERG et J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1958.

([3]) J. C. Randall, J. J. Mc Leskey, P. Smith et M. E. Hobbs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3229.

([4]) R. Grashey, R. Huisgen, K. K. Sun et R. M. Moriarty, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 74.

([5]) R. Degeihl et R. E. Marsm, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 1007.

([6]) R. B. Corey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1598.

([7]) K. D. Kopple et D. M. Marv, *J. Amer. Chem. Soc.*, 22, 1967, p. 6193.

([8]) E. I. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1965, p. 2624.

([9]) Tous les spectres de RMN rapportés dans cette Note, ont été réalisés avec un appareil « Varian » A 60, référence interne TMS, δ en parties par million, J en hertz.

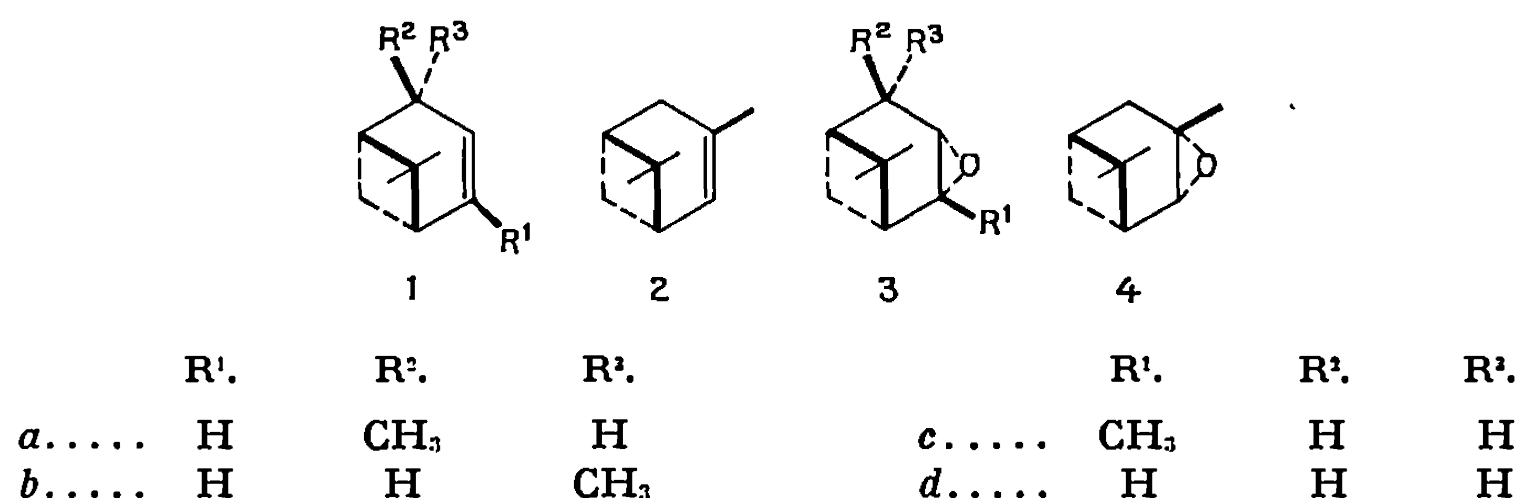
(*U. E. R. de Chimie organique,*
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,* 31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation d'époxydes en série bicyclo* (3.1.1) *heptanique*. Note (*) de Mme **Yvonne Bessière-Chrétien** et M. **Jean-Pierre Bras**, présentée par M. Henri Normant.

L'isomérisation en présence de bromure de zinc des époxydes des *cis* et *trans*-δ-pinènes 3 *a* et 3 *b*, conduit aux deux diastéréoisomères 5 *a* et 5 *b*. Avec l'époxyde d'orthodène 4, la *trans*-méthyl-3 nopinone 7 a été préparée. Ce dernier époxyde s'isomérise en alcool 9, sous l'action de l'aluminohydrure de lithium dans la triéthylamine.

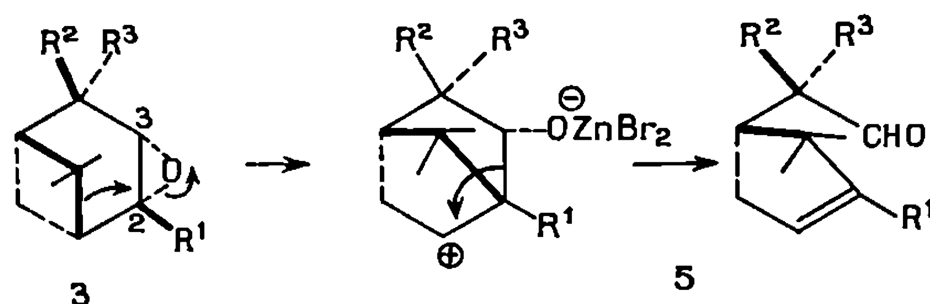
Nous avons précédemment préparé les *cis* [1] et *trans*-δ-pinènes 1 *a*, 1 *b*, et l'orthodène 2 [2]. Les époxydes 3 *a*, 3 *b*, 4, sont aisément obtenus par action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque sur les oléfines : dans les trois cas, il ne se forme qu'un seul époxyde.

Ce travail fait suite aux études effectuées avec les époxydes d'α-pinène 3 *c* et d'apopinène 3 *d* [[3], [4], [5]].

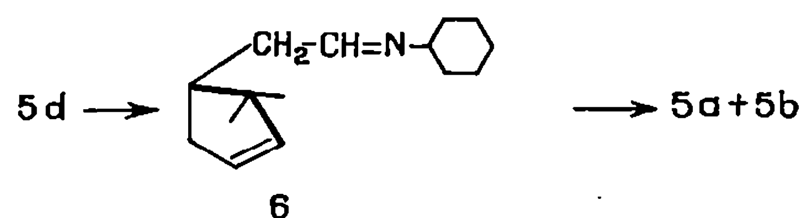


	R^1.	R^2.	R^3.		R^1.	R^2.	R^3.
a.....	H	CH_3	H	*c*.....	CH_3	H	H
b.....	H	H	CH_3	*d*.....	H	H	H

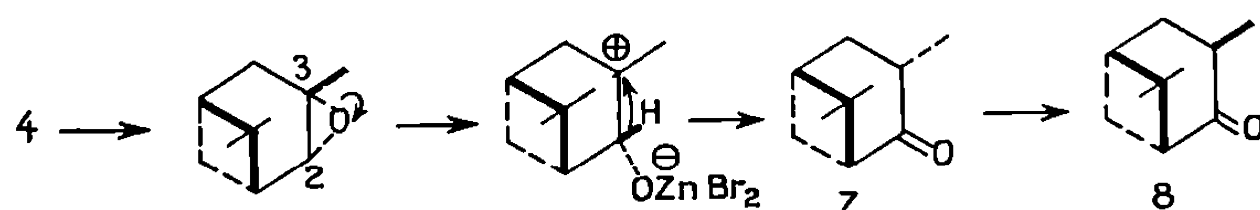
Isomérisation par le bromure de zinc. — L'action d'une quantité catalytique de bromure de zinc sur 3 *c* conduit à l'aldéhyde campholénique 5 *c* [[6], [7]]. De même, 3 *d* donne sélectivement l'aldéhyde apocampholénique 5 *d*. Le cyclobutane exerce donc une influence très importante sur le sens d'ouverture de l'époxyde. Avec les époxydes 3 *a* et 3 *b*, on constate que la présence d'un méthyle R^2 ou R^3 n'apporte pas de modification : dans chaque cas, on obtient seulement un aldéhyde; ce sont les deux diastéréoisomères de l'aldéhyde α-méthyl apocampholénique 5 *a* et 5 *b*.



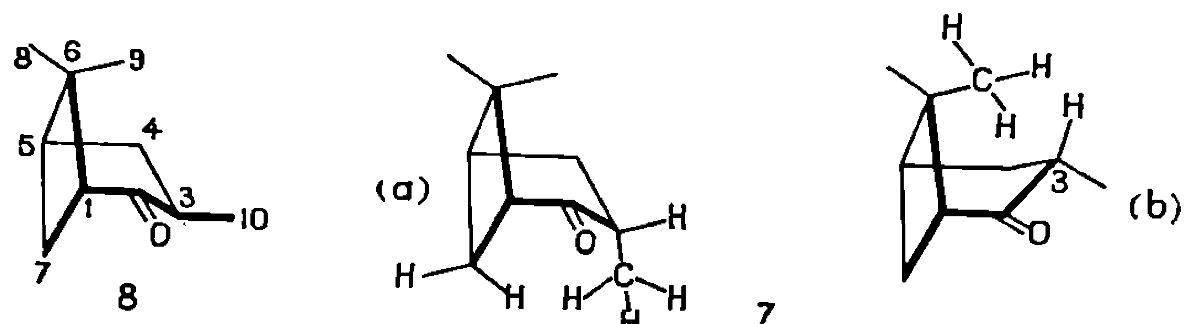
Pour confirmer leur structure, nous avons alcoylé 5 *d* selon ([8]) en utilisant l'aldimine 6. On obtient un mélange 1/1 de 5 *a* et 5 *b* (identité des spectres infrarouge et RMN, des temps de rétention en CPV).



L'époxyde d'orthodène 4 est différent : le méthyle se trouve sur le noyau oxiranne; mais alors que pour 3 *c* l'effet inducteur du méthyle R^1 favorise la même ouverture C^2—O que le cyclobutane (isomérisation de 3 *d*), pour 4, le méthyle favorise l'ouverture de la liaison C^3—O. L'isomérisation montre que cet effet est prédominant : on obtient la *trans*-méthyl-3 nopinone 7. Cette cétone est instable en milieu basique et se transforme presque totalement en son épimère 8 ([9]).



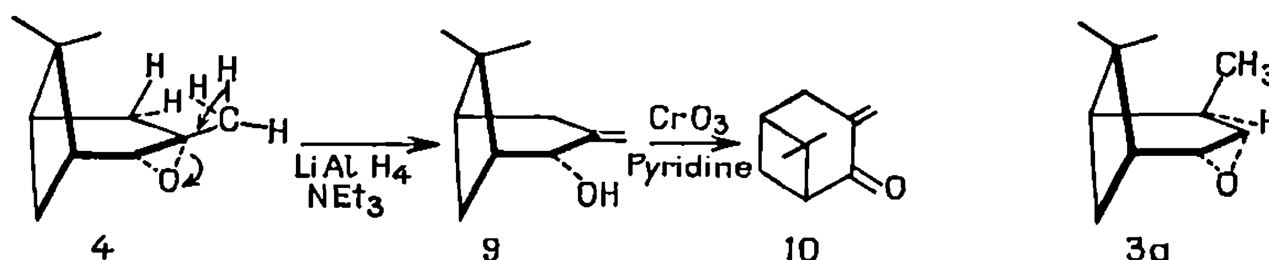
L'examen des conformations des cétones 7 et 8 explique la différence de leurs stabilités. La conformation de 8 est très privilégiée. Par contre, pour diminuer les interactions, 7 adopte probablement une conformation intermédiaire entre 7 *a* et 7 *b*, de toute façon moins stable que 8.



Action de l'aluminohydrure de lithium. — L'aluminohydrure de lithium dans l'éther ou le tétrahydrofuranne, est sans action sur les époxydes de *cis*-δ-pinène 3 *a* et d'orthodène 4, de même que sur 3 *c* et 3 *d* [([4]), ([5])].

Si l'on fait réagir la solution préparée avec l'aluminohydrure de lithium dans la triéthylamine, à température de reflux, sur l'époxyde d'orthodène 4, on observe uniquement la réaction de type E_2 [([5]), ([10]), ([11])], comme avec 3 *c*; la réaction est ici plus lente. L'alcool obtenu est le méthylène-3 *trans*-nopinol 9, oxydé en méthylène nopinone 10 ([9]). La stéréo-

chimie *trans* de l'hydroxyle est fixée par celle de l'époxyde 4. On constate donc encore l'arrachement d'un hydrogène sur le méthyle 10 et non sur le méthylène [(11), (12)].



Sous l'action du même réactif, l'époxyde de *cis*-δ-pinène 3*a* reste inchangé. En effet, il n'y a pas d'atome d'hydrogène dans une position favorable à l'élimination (13).

Note. — Les formules 1, 3 et 5 représentent les configurations absolues pour les dérivés *c* et *d*, le produit de départ étant l'α-pinène de Bordeaux. Les dérivés des δ-pinènes préparés à partir du même α-pinène ont la configuration opposée. Pour faciliter la lecture des formules il est préférable de laisser la double liaison en 2-3.

Caractéristiques des produits obtenus. — $[\alpha]_D^{21}$; *c* 5 g/100 cm^3, cyclohexane.

RMN : CCl_4; déplacements chimiques : parties par million.

Époxyde de cis-δ-pinène 3*a* : $É_{0,2}$ 34°; $[\alpha]_D^{21}$ + 38°.

RMN : CH_3-8, 1,28; CH_3-9, 1,06; CH_3-10, 1,11 (doublets, J = 7,5 c/s); C^3-H, 2,85 (2 doublets); C^2-H, 3,21 (triplet) (J_{21}, J_{23} = 4 c/s; J_{34} = 1,5 c/s).

Époxyde de trans-δ-pinène 3*b* : $É_{0,15}$ 33-35°; $[\alpha]_D^{21}$ + 159°.

RMN : CH_3-8, 1,28; CH_3-9, 0,96; CH_3-10, 1,02 (doublet, J = 7,5 c/s); C^3-H, 3,02 (triplet de doublets); C^2-H, 3,22 (triplet) (J_{21}, J_{23} = 4,25 c/s; J_{34} = 4 c/s; J_{37} = 1,5 c/s).

Époxyde d'orthodène 4 : $É_{0,1}$ 25°; $[\alpha]_D^{21}$ — 74°.

RMN : CH_3-8, 1,26; CH_3-9, 0,93; CH_3-10, 1,33; C^2-H, 2,95 (doublet, J_{21} = 4,5 c/s).

Aldéhydes α-méthyl apocampholéniques 5*a* *et* 5*b* : $É_{0,1}$ 39°.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone de 5*a*, F 125°.

Infrarouge : 2 730 (C<u>H</u>O), 1715 (C=O) et 1615 cm^{-1} (CH=CH).

RMN 5*a* : 2 CH_3, 1,03 et 0,88; 1 CH_3, 1,05 (doublet, J = 6,5 c/s); C<u>H</u>=C<u>H</u>, 5,52 (spectre AA′, J = 7 c/s); C<u>H</u>O, 9,59 (doublet, J = 3,5 c/s).

RMN 5*b* : 2 CH_3, 1,17 et 0,95; 1 CH_3, 1,12 (doublet, J = 6,5 c/s); C<u>H</u>=C<u>H</u>, 5,47 (spectre AA′, J = 7 c/s); C<u>H</u>O, 9,57 (doublet, J = 2,75 c/s).

Aldimine 6 : $É_{0,05}$ 85°.

Infrarouge : 2 860 (C<u>H</u>=N); 1670 (C=N), 1615 et 712 cm^{-1} (CH=CH).

RMN : $2CH_3$, 1,05 et 0,83; C<u>H</u>=C<u>H</u>, 5,51 (spectre AA′, J = 7 c/s); CH_2—C<u>H</u>=N, 7,66 (triplet, J = 4,25 c/s).

trans-méthylnopinone 7 : $É_{0,15}$ 35-38°; $[\alpha]_D^{21}$ + 35°.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 88°.

Infrarouge : 1715 cm^{-1}.

RMN : CH_3-8, 1,32; CH_3-9, 0,86; CH_3-10, 1,25 (doublet, J = 6 c/s).

Méthylène-3 *trans-nopinol* 9 : $É_{0,1}$ 45°.

Infrarouge : 3 380 (OH), 3 070, 1640 et 900 cm^{-1} (C=CH_2).

RMN : CH_3-8, 1,22; CH_3-9, 0,79; C<u>H</u>OH, 4,38 (large); C=C<u>H</u>₂, 5,05 et 5,36 (pics larges).

(*) Séance du 22 juin 1970.

(1) *cis* et *trans* seront exprimés par rapport au pont gem-diméthylé.

(2) Y. Bessière-Chrétien et J.-P. Bras, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2221.
(3) R. Dulou, Y. Chrétien-Bessière et J.-P. Monthéard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3374.
(4) Y. Chrétien-Bessière, H. Desalbres et J.-P. Monthéard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2546.
(5) J.-P. Monthéard et Y. Chrétien-Bessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 336.
(6) B. Arbuzov, *Chem. Ber.*, 68, 1935, p. 1430.
(7) A. J. Durbetaki, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 1666.
(8) G. Stork et R. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2178.
(9) Y. Bessière-Chrétien et B. Meklati, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1315.
(10) P. Teisseire, A. Galfré, M. Plattier et B. Corbier, *Recherches*, 1966, n° 15, p. 52.
(11) B. A. Arbuzov, Z. G. Isaeva et I. S. Andreeva, *Bull. Acad. Se. U. S. S. R., Div. Chem. Sci.*, 1966, p. 813.
(12) J. K. Crandall et Luan-Ho Chang, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 435.
(13) Bien que, très récemment, un mécanisme de syn-élimination ait été proposé : R. P. Thummel et B. Rickborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 2064.

(Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude de quelques aryl-1 (diphényl-3.5 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 ylio-2)-2 éthylène sulfonates-1.* Note (*) de MM. **Michel Maguet, Yves Poirier** et **Jean Teste**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de l'eau oxygénée en milieu acétique sur les thiocétones α-(Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 ylidéniques-2) conduit à des sulfobétaïnes dont quelques propriétés chimiques ont été étudiées.

Dans deux Mémoires précédents [(1), (2)] nous avons décrit la synthèse de thiocétones α-(Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 ylidéniques-2) ainsi que quelques-unes de leurs propriétés chimiques. Récemment, nous avons constaté que l'action de l'eau oxygénée à 110 vol en milieu acétique sur les (diphényl-3.5 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 ylidène-2) thioacétophénones (A) conduit à des sulfobétaïnes pour lesquelles on peut envisager diverses formes limites et que nous nommerons comme étant des aryl-1 (diphényl-3.5 Δ_4-thiadiazoline-1.3.4 ylio-2)-2 éthylène sulfonates-1 (B). Les spectres de RMN de ces composés ne comportent qu'un massif de protons aromatiques aux environs de $7,5.10^{-6}$, ce qui exclut la possibilité d'acides sulfoniques. Rappelons que quelques auteurs ont également montré que l'oxydation de certaines thiocétones conduit à des sulfo-

S S—C—C_6H_5 ; N ; Ar ; N—C_6H_5

(A)

$\xrightarrow[+CH_3COOH]{H_2O_2}$ $SO_3^{\ominus}$ S—C—C_6H_5 ; N ; Ar⊕ ; N—C_6H_5 ↔ $SO_3^{\ominus}$ S—C—C_6H_5 ; N ; Ar ; N⊕—C_6H_5

(B)

↑ $NaHSO_3$

SCH_3 S—C—C_6H_5 ; N ; ⊕ ; Ar ; N—C_6H_5 $I^{\ominus}$

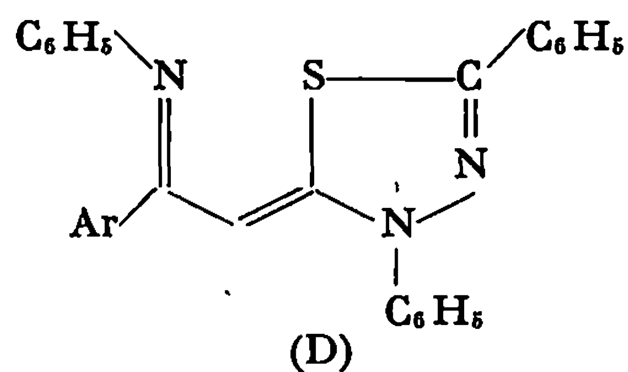
(C)

bétaïnes [(3), (4)]. Ces composés (B) ont été aussi obtenus par une autre voie : Réaction du bisulfite de sodium sur l'iodure de (méthylthio-2 vinyl)-2 diphényl-3.5 thiadiazole-1.3.4 ium (C).

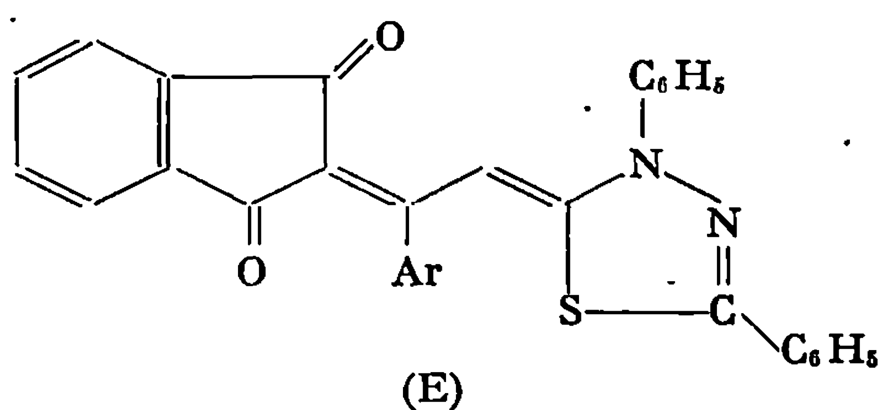
Quelques propriétés chimiques de ces composés (B) ont été étudiées :

— L'action de l'aniline conduit à une imine (D) que nous avions déjà obtenue par une autre voie (2).

— L'indanedione-1.3 réagit avec la sulfobétaïne (B) pour donner un produit de condensation (E) également obtenu à partir de (C) (2).

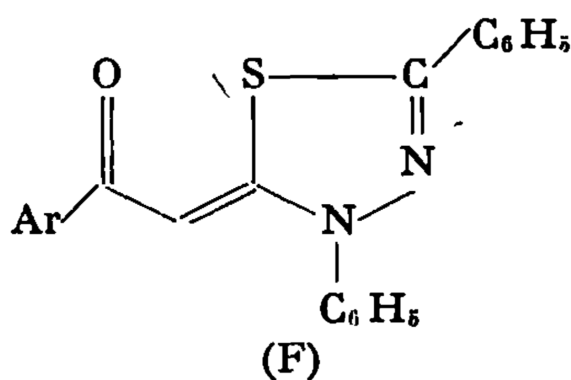


(D)



(E)

— Par chauffage des sulfobétaïnes (B) dans l'acide acétique, on obtient facilement une cétone (F) décrite dans un Mémoire précédent (2).



(F)

— Enfin le sulfure de sodium réagit immédiatement sur (B) pour donner une thiocétone (A).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Préparation des sulfobétaïnes* (B). — 1. A 0,002 mole de thiocétone (A) préparée selon (2) en suspension dans 5 cm^3 d'acide acétique, on ajoute en 1 h 30 mn, 5 cm^3 d'eau oxygénée à 110 vol en maintenant la température à 25°. Après 24 h d'agitation, on filtre le solide obtenu que l'on purifie par cristallisation dans l'acétonitrile. Le rendement est quantitatif.

TABLEAU.

Ar.	F (°C).	Formule.		Analyse. % calculés.	Analyse. % trouvés.
Phényl	287	$C_{22}H_{16}N_2O_3S_2$	C	62,83	62,84
			H	3,83	3,93
			N	6,66	6,55
p-méthoxyphényl	284	$C_{23}H_{18}N_2O_4S_2$	C	61,31	61,01
			H	4,03	4,14
			O	14,20	13,56
p-tolyl	286	$C_{23}H_{18}N_2O_3S_2$	C	63,57	63,15
			H	4,17	4,23
			O	11,05	11,09

2. A 0,001 mole d'iodure (C) préparé selon (2) dissous dans 30 cm^3 d'éthanol, on ajoute 0,001 mole de bisulfite de sodium. Après 30 mn de chauffage sous reflux, on laisse reposer 24 h à — 20°, puis on recueille le solide précipité dont la partie insoluble dans l'eau est cristallisée dans l'acénonitrile. Rdt 4 %.

Hydrolyse. — On chauffe sous reflux pendant 24 h, 500 mg de (B) dans 30 cm^3 d'acide acétique. Après élimination du solvant, on reprend par du benzène. Par chromatographie sur alumine, on obtient (F). Rdt 50%.

Action du sulfure de sodium. — On chauffe sous reflux pendant 30 mn, un mélange de 1 g de sulfure de sodium et de 300 mg de (B) dans 50 cm^3 d'eau. On extrait le résidu solide par du benzène. Par chromatographie sur alumine, on isole la thiocétone (A). Rdt 56 %.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) Y. Poirier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1203.
(2) M. Maguet, Y. Poirier et J. Teste, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1503.
(3) A. Michaelis et A. Hoelken, *Ann.*, 331, 1904, p. 245.
(4) M. A. F. Elkaschef et N. H. Nosseir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4344.

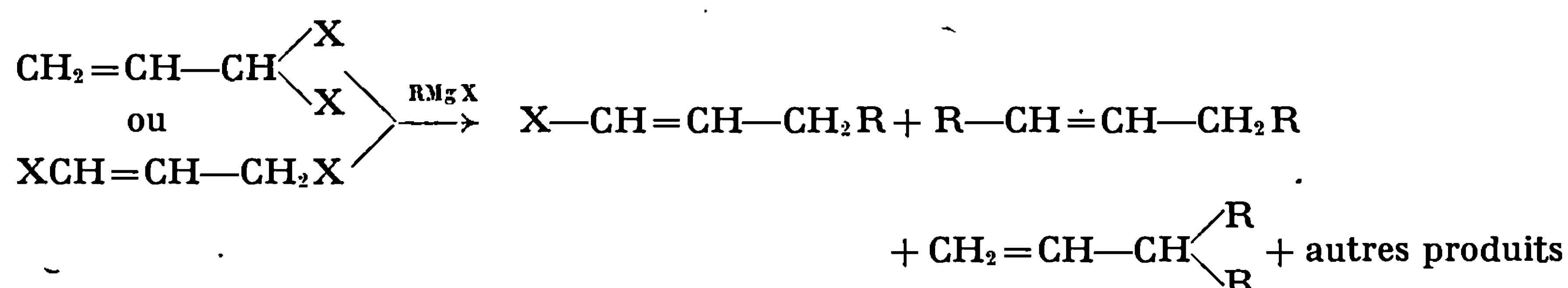
(Faculté des Sciences de Brest,
Laboratoire de Synthèse organique,
avenue Le Gorgeu,
29 N, *Brest,*
Finistère.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence du solvant sur l'orientation de la réaction des organomagnésiens avec le chlorure de cinnamylidène.* Note (*) de

M. **Claude Wakselman**, Mme **Lya Wartski** et M. **Dominique Brodzki**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des organomagnésiens sur le chlorure de cinnamylidène conduit à des composés qui résultent d'une attaque sur les pôles α ou γ du système allylique. Cette compétition est fonction de la nature du solvant, de la concentration en organométallique et de la présence de sels de magnésium.

Dans la condensation des réactifs de Grignard sur les dichloropropènes, Kirrmann ([1]) a mis en évidence des composés résultant d'un « renversement de structure » :



Nous avions étudié ce phénomène dans le cas des fluorures allyliques et constaté une différence de réactivité entre organomagnésiens symétriques à radical aliphatique et aromatique ([2]).

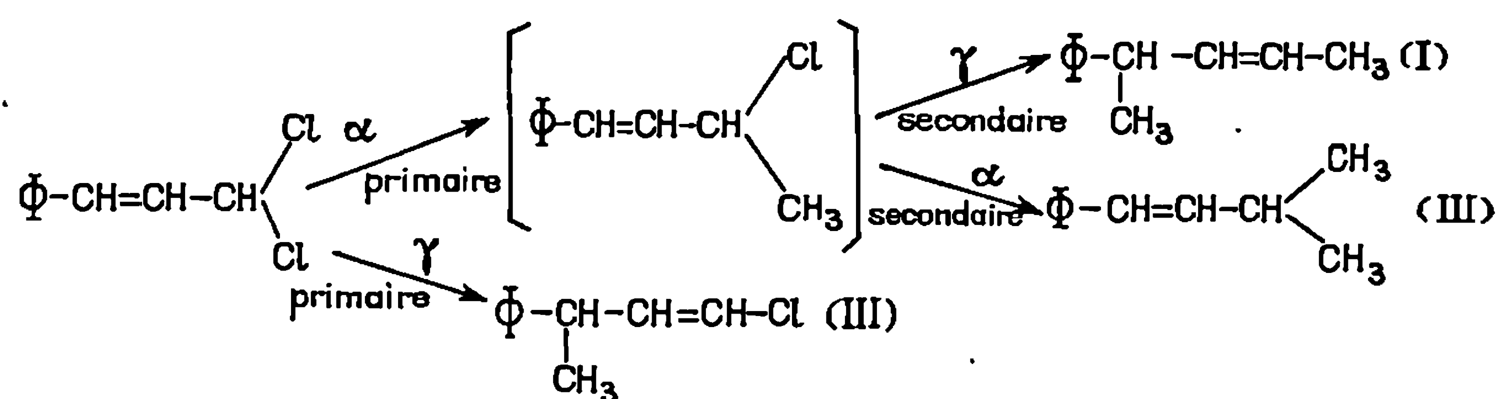
Il existe, dans la littérature, quelques résultats contradictoires concernant l'influence du solvant sur la compétition entre attaques sur les carbones α et γ du chlorure de crotyle : Andrac ([3]) a observé une proportion plus importante d'attaque sur le pôle γ dans le THF que dans l'éther éthylique, tandis que Wawzonek ([4]) a constaté l'inverse.

Pour étudier ce type de compétition, nous avons choisi le chlorure de cinnamylidène. Dans ce cas, l'isomérisation tant du chlorure de départ que de l'intermédiaire réactionnel est fort improbable, car elle s'accompagnerait d'une rupture de conjugaison avec le noyau aromatique. D'ailleurs ce chlorure reste inaltéré après traitement par le chlorure de magnésium dans le THF.

Nous avons effectué la condensation avec le diméthylmagnésium et les halogénures de méthylmagnésium dans différents éthers. La réaction ne conduit qu'à trois composés, sauf avec le magnésien iodé, qui fournit en outre des produits de doublement. Ces derniers sont souvent observés dans le cas des dichloropropènes ([1]).

La structure des produits a été établie par infrarouge, ultraviolet, RMN et spectrographie de masse : (I) et (II) sont *trans*, (III) est un mélange *cis-trans*. Leurs proportions relatives ont été déterminées par chromatographie en phase vapeur.

Nous avons constaté que le rapport (I) + (II)/(III), correspondant aux attaques α/γ primaires dépend essentiellement de la nature du solvant.



Le tableau I résume les résultats obtenus avec le diméthylmagnésium à une concentration voisine de la demi-molarité.

TABLEAU I.

Alcoylation par le diméthylmagnésium.

Solvant.	% alcoylation primaire en γ.	Produits (%). (I).	(II).	(III *cis*).	(III *trans*).
iso-Pr_2O	77	10	13	13	64
Bu_2O	74	14	12	14	60
Et_2O	71	14	15	5	66
Méthylal	67	20	13	6	61
Dioxanne	66	13	21	4	62
γ-DHP	57	15	28	4	53
Monoglyme	56	20	24	8	48
Méthyl-2 THF	22	21	57	3	19
THP	20	15	64	2	18
Diglyme	8	16	76	4	4
Tétraglyme	6	25	69	3	3
THF	4	12	84	2	2

La proportion d'attaque sur le pôle γ croît dans l'ordre : tétrahydrofuranne, tétraglyme, diglyme < tétrahydropyranne, méthyl-2 tétrahydrofuranne < monoglyme, γ dihydropyranne < méthylal, dioxanne < éther éthylique, éther butylique, éther isopropylique.

Un premier examen de ce classement suggère une évolution en fonction de la basicité du solvant. Nous observons une séquence assez voisine de celle établie par Vink [5] et par Smid [6] à l'exception de la position du monoglyme. Cependant, Agami [7] a observé que la basicité du monoglyme, vis-à-vis du magnésium, se situe entre celles de l'éther éthylique et du THF.

Les réactions SN'_2[[8], [11]] sont très sensibles à l'encombrement du site réactionnel et à la taille du réactif. Dans notre cas le pôle α est très encombré par les chlores. La grosseur d'un réactif organométallique est fonction de

son degré d'association, du nombre de solvatation et de la taille intrinsèque du solvant. Ashby [9] a montré qu'aux concentrations proches de la molarité, Me_2Mg est dimère dans l'éther éthylique et monomère dans le THF. On conçoit que cette variation du degré d'association influe sur la taille du réactif et donc sur le taux d'attaque en γ.

En effet, dans l'éther éthylique, la proportion d'attaque sur le pôle γ diminue dans la zone des très faibles concentrations où, selon Ashby, le réactif existe sous forme monomère (*voir* figure). Par contre cette proportion reste constante dans le THF à différentes concentrations (entre 0,1 et 1 M).

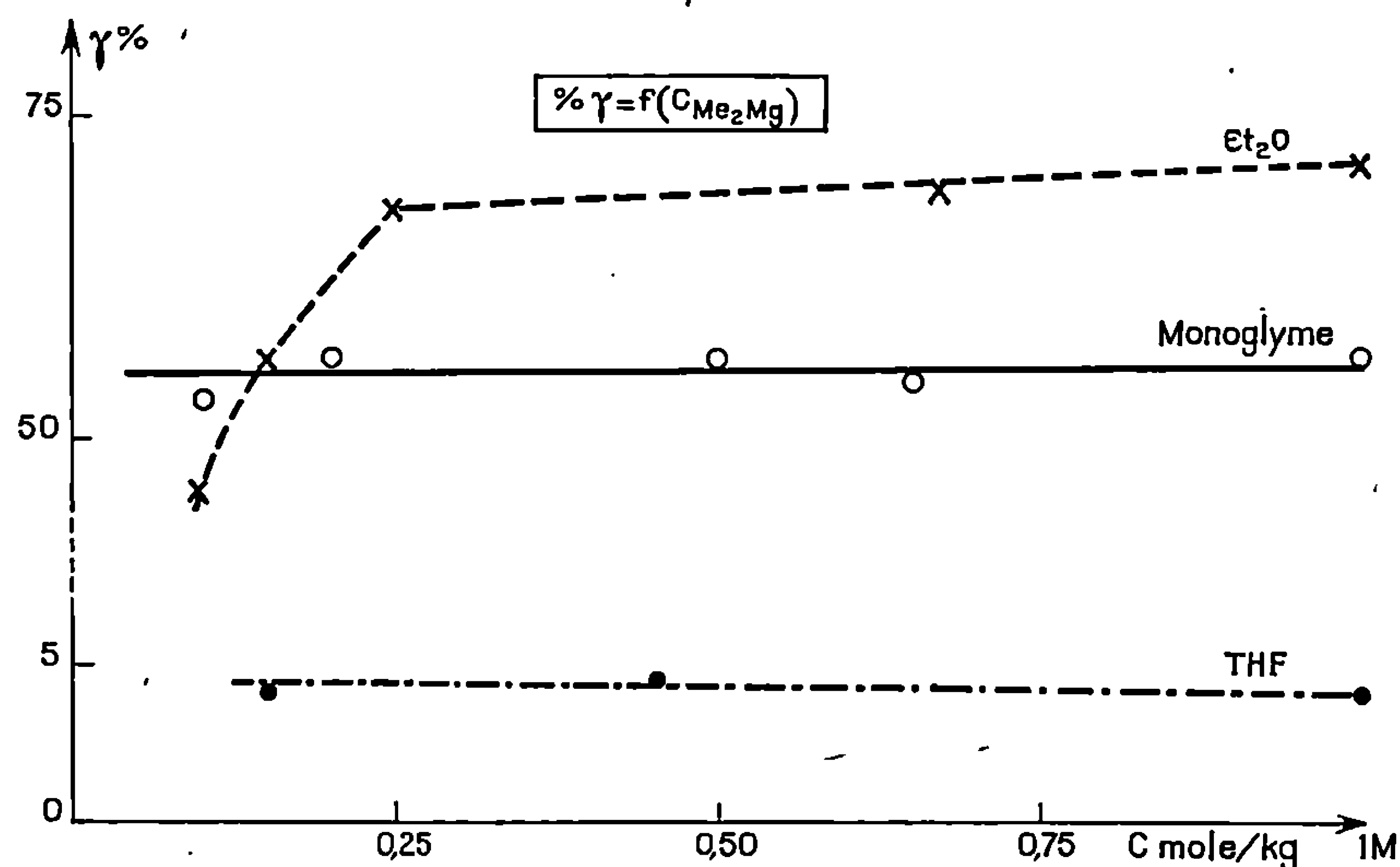


Fig. 1.

Nous n'avons pas constaté de variation du rapport α/γ dans le monoglyme (entre 0,15 et 1 M). La différence observée entre le monoglyme et les glymes supérieurs pourrait être due à une variation du nombre de solvatation plutôt qu'à un grand écart de basicité.

Nous pensons que la compétition α/γ est plus fonction de la taille du réactif que de la basicité du solvant, bien que ces deux facteurs ne soient pas indépendants. Il se forme de toute façon de l'halogénure de magnésium au cours de la réaction; nous avons cependant constaté une différence systématique entre MeMgX et Me_2Mg. La proportion d'alcoylation en γ dépend également de la nature de l'halogène du réactif de Grignard (tableau II). Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du caractère acide de Lewis du composé organométallique. Il est admis que les organomagnésiens iodés ont un caractère acide plus marqué [10].

Dans l'hypothèse de la formation d'un complexe entre le substrat et le dérivé magnésié (RMgX, RMgR et MgX_2) on conçoit que l'importance de la coordination dépende du caractère électrophile du métal. Cette coordination aurait pour effet de polariser le système allylique et permettrait

TABLEAU II.

Taux % d'alcoylation en γ.

Réactif.	Et_2O.	THF.
CH_3MgCH_3	71	4
CH_3MgCl	78	13
CH_3MgBr	79	15
CH_3MgI	86	29

une attaque sur le pôle γ. La basicité du solvant peut également jouer sur le caractère acide de l'atome de magnésium.

Un tel complexe peut subir une attaque en α ou γ par le réactif organométallique (mécanisme SN ou SN' « assisté ») ou évoluer selon un processus cyclique à quatre ou six centres (mécanisme SN_i).

En conclusion, nous avons montré que la compétition entre les attaques sur les pôles α et γ dépend de la nature du solvant, de la concentration en organométallique et de la présence de sels de magnésium Le choix de ces différents facteurs permet d'orienter la condensation vers l'un ou l'autre pôle du système allylique.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) A. KIRRMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1930, p. 834 et 1951, p. 10.
(2) A. KIRRMANN, L. WARTSKI, C. WAKSELMAN et N. RAGOUSSIS, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 547.
(3) M. ANDRAC, *Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 287.
(4) S. WAWZONEK, B. J. STUDNICKA et A. R. ZIGMAN, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 1316.
(5) P. VINK, *Thèse*, Amsterdam, 1969.
(6) L. L. CHAN et J. SMID, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4547 et 90, 1968, p. 4654.
(7) C. AGAMI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4031.
(8) R. H. DEWOLFE et W. G. YOUNG, *Chem. Rev.*, 56, 1956, p. 753.
(9) F. W. WALKER et E. C. ASHBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3845.
(10) S. HAYES, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 545.
(11) F. G. BORDWELL et D. A. SCHEXNAYDER, *J. Org. Chem.*, 32, 1968, p. 3240.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Laboratoire de Mécanismes réactionnels associé au C. N. R. S., 24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Relation entre le mode de préparation et la réactivité des organocadmiens. Problèmes des cadmiens* R—Cd—R *et* R—Cd—X.

Note (*) de MM. **Georges Soussan** et **Pierre Fréon**, présentée par M. Henri Normant.

La préparation des organocadmiens à partir des Grignards peut conduire à plusieurs espèces, de réactivité différente, notamment selon les proportions de CdX_2, la durée de chauffage et la présence éventuelle de MgX_2. La présence des espèces R—Cd—R et R—Cd—X peut contribuer à rendre compte des faits.

On peut considérer les monocadmiens « usuels » généralement utilisés en synthèse et préparés selon



$$2\,R{-}Mg{-}X + CdX_2 \rightarrow R{-}Cd{-}R\,(+\,2\,MgX_2)$$

comme constitués par des composés du type R—Cd—R, mais dont la réactivité classique est due à la présence de MgX_2. Les composés R—Cd—R purs, obtenus par distillation à partir des précédents, sont très peu réactifs vis-à-vis des aldéhydes, cétones, etc. par exemple. L'addition de MgX_2 leur restitue la réactivité habituelle des cadmiens « usuels ». Ces faits, établis par Kollonitch [1], peuvent être interprétés comme résultant d'un effet catalytique de MgX_2 et paraissent susceptibles de rendre compte de toutes les réactions des cadmiens, ainsi qu'il découle de nombreux travaux effectués au laboratoire.

Le problème de l'existence d'une forme R—Cd—X n'a été abordé que tout récemment. En effet, les premiers travaux de Gilman [2] sur les organo-cadmiens ont paru montrer que l'emploi d'une quantité double d'halogénure de cadmium dans leur préparation, rendant théoriquement possible l'obtention d'une forme R—Cd—X, ne modifiait pas la réactivité du cadmien obtenu. On a pu en conclure que, si un tel composé se formait, sa réactivité devait être voisine de celle du cadmien « usuel » R—Cd—R (+ 2 MgX_2). Pratiquement, toutes les réactions de synthèse utilisant des cadmiens ont donc depuis été réalisées avec seulement 0,5 mole de CdX_2 par mole de magnésien

Il a fallu attendre les travaux de Kocheshkov pour que l'on reconsidère la possibilité de formation de R—Cd—X. En 1958 Kosheshkov et ses collaborateurs [3] ont isolé des cadmiens mixtes R—Cd—X à partir de cadmiens distillés R—Cd—R par addition de l'halogénure de cadmium. En 1967, ces auteurs [4] on pu préciser que dans le DMSO la masse moléculaire correspond à R—Cd—X monomère. Cependant, ils n'ont pas, à notre connaissance, réalisé une étude systématique de réactivité de tels composés. Le seul exemple cité est la réaction de C_2H_5CdI sur C_6H_5COCl, qui conduit à la phényléthyleétone avee un rendement de 46 %.

Nous avons repris la préparation de ces cadmiens mixtes R—Cd—X en utilisant la méthode de Kosheshkov et obtenu des composés analogues. Nous avons étudié leur réactivité en nous limitant au cas de n-C_4H_9-CdBr.

Nous avons également examiné la possibilité d'arriver à de tels composés sans isoler le cadmien R—Cd—R distillé. On peut en effet y parvenir, soit en partant de cadmiens « usuels » R—Cd—R (+ 2 MgX_2), soit, ce qui revient au même, directement du magnésien traité par CdX_2



$$\text{R—Mg—X} + CdX_2 \rightarrow \text{R—Cd—X} + MgX_2.$$

Remarquons déjà qu'une telle préparation pourrait conduire à un cadmien mixte R—Cd—X, mais obtenu à l'état brut, c'est-à-dire en présence d'halogénure de magnésium. Cependant, la réaction nécessite un temps de chauffage assez long (une dizaine d'heures), ce qui explique peut-être le résultat de Gilman précédemment cité. Le produit brut de cette réaction constitue ce que nous appellerons un cadmien mixte *in situ* susceptible d'être représenté par R—Cd—X (+ MgX_2). Nous en avons étudié la réactivité vis-à-vis de quelques fonctions carbonylées.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus en utilisant successivement les différents types de cadmiens.

TABLEAU.

Réactifs.	Produits obtenus.	Cadmien distillé R—Cd—R **1**	Cadmien usuel R—Cd—R (+MgX_2) **2**	Cadmien mixte R—Cd—X **3**	Cadmien mixte *in situ* R—Cd—X (+MgX_2) **4**
		Rendements %.			
C_2H_5COCl	$C_2H_5COC_4H_9$	50	80	30–35	45
C_6H_5CHO	$C_2H_5CHOHC_4H_9$	3	85	1	70
C_3H_7CHO	$C_3H_7CHOHC_4H_9$	0	45 } 61 (c)	0	10 } 44 (c)
	$C_3H_7COC_4H_9$ (a)	0	16	0	34
	$C_3H_7CH_2OH$ (b)	0	(17)	0	(38)
CH_3COCH_3	$(CH_3)_2C(OH)C_4H_9$	0	10–15	0	1

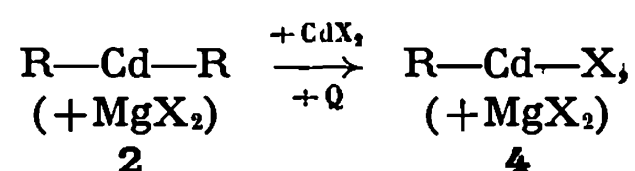
R = C_4H_9.

(a) et (b) Produits d'oxydoréduction (alcoolate + aldéhyde).

(c) Rendement total en produits nécessitant une réaction d'addition.

Ces résultats permettent les conclusions suivantes :

1° Le passage d'un cadmien symétrique à un cadmien mixte **1** → **3** ou **2** → **4** amène une baisse de réactivité, comme il est fréquent avec les magnésiens. Cette baisse de réactivité ne résulte pas d'une décomposition partielle du cadmien, susceptible de se produire lors du chauffage prolongé nécessaire à ces transformations. En effet, nous avons vérifié par exemple que la transformation

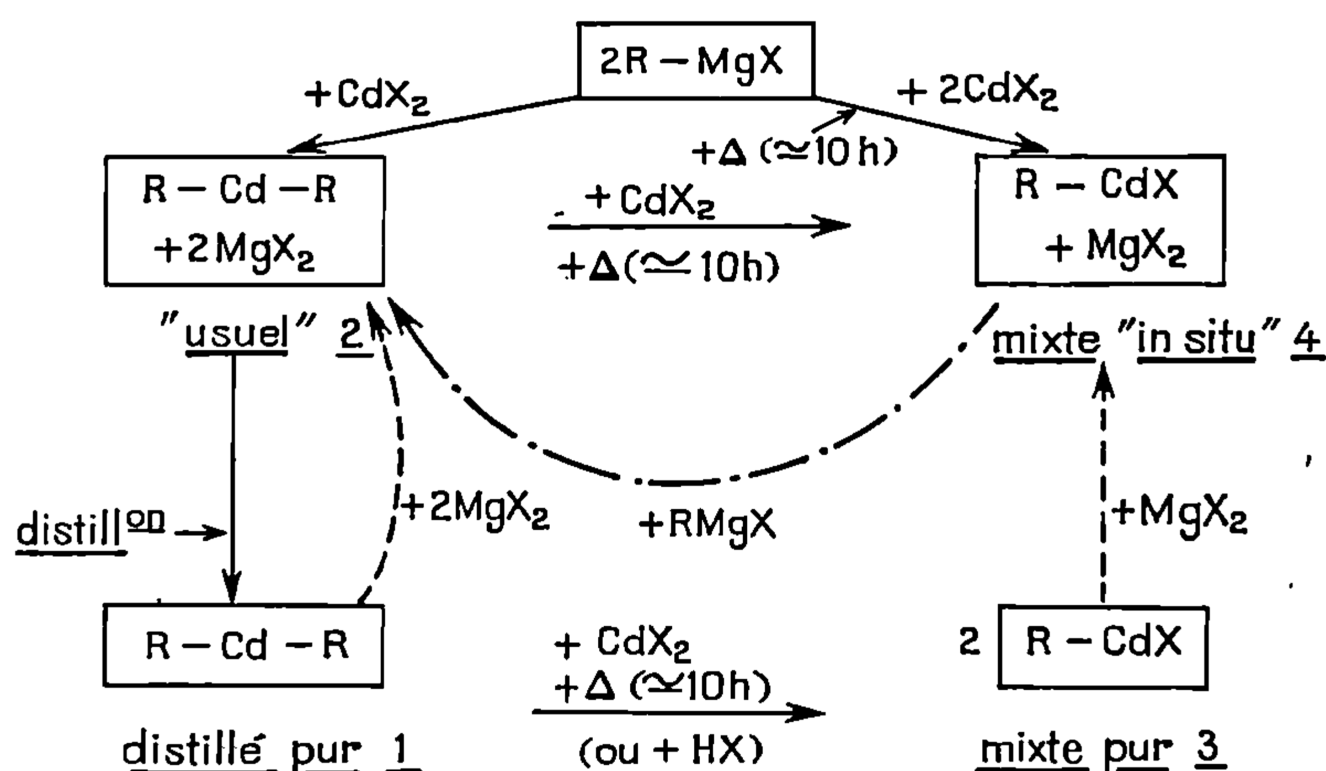


$$\underset{\mathbf{2}}{\underset{(+MgX_2)}{\text{R—Cd—R}}} \xrightarrow[+Q]{+CdX_2} \underset{\mathbf{4}}{\underset{(+MgX_2)}{\text{R—Cd—X}}}$$

qui demande un chauffage d'une dizaine d'heures, conduit progressivement de la réactivité de **2** à celle de **4**, tandis que le simple chauffage de **2**, sans addition supplémentaire de CdX_2, laisse sa réactivité constante.

2° La présence de MgX_2 augmente la réactivité d'un cadmien pur **1** → **2** ou **3** → **4**, On peut penser que MgX_2 exerce, dans le cas des cadmiens mixtes **3**, un rôle catalytique analogue à celui déjà connu pour les cadmiens symétriques.

Préparations des divers monocadmiens.



3° On peut remarquer encore que l'activation résultant de la présence de MgX_2 est généralement plus grande que celle due au passage d'un cadmien symétrique à un mixte.

Il en résulte donc les séquences générales de réactivité **2** > **4**; **1** > **3**. La comparaison **4** et **1** est généralement en faveur de **4**. La réaction avec les chlorures d'acides fait toutefois exception, laissant supposer que le rôle de MgX_2 est moins important dans cette réaction.

Le tableau ci-dessus résume les diverses possibilités et notamment certains passages possibles d'un type à un autre, que nous avons pu réaliser.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) S. Kollonitsch, *Nature*, 188, 1960, p. 140.

(2) Gilman et Nelson, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 55, 1936, p. 518.

(3) N. I. Sheverdina, I. E. Paleeva, Ed. Delinskaya et K. A. Kosheshkov, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 125, 1959, p. 348.

(4) I. E. Paleeva, N. Sheverdina et K. E. Kosheshkov, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 6, 1967, p. 1283.

(*Laboratoire de Chimie organométallique*,
Bât. 411,
Faculté des Sciences,
91-*Orsay*, *Essonne*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de la conformation de nitrophénylhydrazones α-carbonylées.* Note (*) de MM. **Frédéric Vénien** et **Michel Kerfanto**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude par RMN de la conformation des nitrophénylhydrazones α-carbonylées est faite à partir des valeurs du déplacement chimique du proton lié à l'azote. Ce proton est en effet une « antenne » dont le signal est largement influencé par l'environnement dans la molécule, par la température et par les solvants. L'étude de cet environnement et des différents types d'association avec les solvants (DMSO et benzène) permet de définir, la plupart du temps, la conformation privilégiée.

Les nitrophénylhydrazones α-carbonylées peuvent exister sous deux formes isomères, syn et anti, chacune de ces formes pouvant apparaître de façon privilégiée dans les conformations *s-cis* ou *s-trans*. Les quatre types (*a*), (*b*), (*c*), (*d*), de molécules ainsi définis sont représentés sur la figure 1.

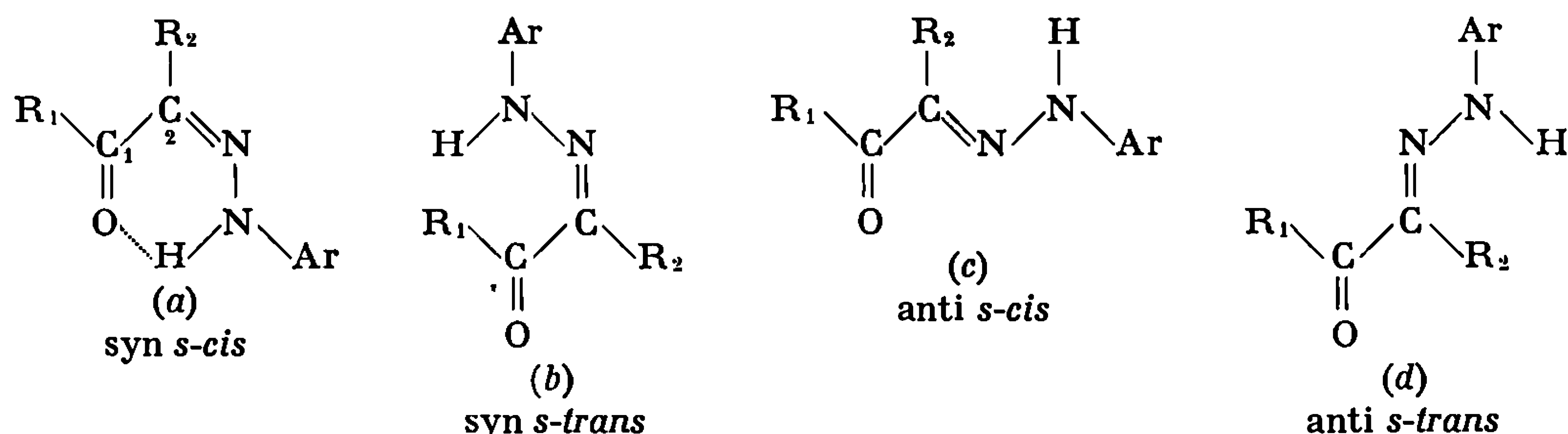


Fig. 1.

Le type (*a*), dans lequel existe une liaison hydrogène intramoléculaire peut être aisément distingué des autres types (1); par contre, le choix entre (*b*), (*c*) et (*d*) est beaucoup plus délicat.

Notre étude, destinée à apporter des éclaircissements sur l'existence préférentielle de tel ou tel type, a été réalisée sur des composés portant les substituants suivants :

R_1.....	H	CH_3	CH_3	t-C_4H_9	p-XΦ	$(CH_3)_3$Φ	Φ	p-XΦ	t-C_4H_9	$(CH_3)_3$Φ
R_2.....	CH_3	CH_3	C_2H_5	H	H	H	CH_3	Φ	Φ	Φ

Ar = o-NO_2Φ, p-NO_2Φ ou o, p-di-NO_2Φ.

Dans ce qui suit, en continuant à dénommer (*a*) la forme syn *s-cis*, nous appellerons (B) l'un des trois types (*b*), (*c*), (*d*), non précisé, ou l'ensemble de ces trois types.

TABLEAU I.

δ_{NH} *dans* $CDCl_3$ *à* $\theta = 20°C$.

Molécule mère (site ↑).	Formes (B).			Forme (*a*).		
	o-NO_2.	*p*-NO_2.	di-NO_2.	*o*-NO_2.	*p*-NO_2.	di-NO_2.
$CH_3—\underset{\uparrow}{CO}—CO—H$	–	–	11,48	–	–	–
$CH_3—CO—CO—CH_3$	11,01	~8	11,15	–	–	–
$CH_3—\underset{\uparrow}{CO}—CO—C_2H_5$	10,99	7,96	11,28	–	–	–
$t\text{-}C_4H_9—\underset{\uparrow}{CO}—CO—H$	–	–	–	14,70	13,53	14,81
$t\text{-}C_4H_9—CO—\underset{\uparrow}{CO}—H$	–	–	–	15,16	14,03	15,31
$\Phi—\underset{\uparrow}{CO}—CO—H$	11,81	8,96	11,89	15,27	14,15	15,23
$\Phi—CO—\underset{\uparrow}{CO}—H$	11,27	11,18	11,47	15,36	14,31	15,58
$(CH_3)_3\Phi—CO—\underset{\uparrow}{CO}—H$	11,36	9,70	11,50	15,36	14,32	15,47
$\Phi—CO—\underset{\uparrow}{CO}—CH_3$	11,03	~8	11,33	–	–	–
$\Phi—CO—\underset{\uparrow}{CO}—t\text{-}C_4H_9$	–	8,26	10,86	11,04	–	11,35
$\Phi—CO—CO—\Phi$	11,23	–	–	11,85	10,94	11,85
$(CH_3)_3\Phi—CO—\underset{\uparrow}{CO}—\Phi$	–	8,93	11,57	–	14,09	14,83

En étudiant les différentes molécules de la même façon que nous l'avons fait pour les dérivés des phénylglyoxals [1], nous constatons le rôle prépondérant des substituants R_1 et R_2, sur l'obtention des types (*a*) ou (B).

Pour circonscrire le problème, on peut *a priori* considérer la compétition de stabilisation énergétique entre les différents types. Comme pour les α-dicétones [2], il est raisonnable d'admettre, tous autres effets exclus, que la conformation *s*-transoïde est favorisée par rapport à la forme *s*-cisoïde; de même, la chélation apporte un gain énergétique relativement à une molécule non chélatée.

Au total, si le type (*c*) semble nettement défavorisé, par contre entre le type (*a*) et les types (*b*) et (*d*), s'opposent deux effets parmi lesquels, si aucun autre facteur n'intervient, il est difficile de prévoir celui qui est prépondérant. On conçoit donc aisément le rôle important que vont jouer les substituants R_1 et R_2 sur le résultat final.

L'étude des conformations a été entreprise en RMN à partir du signal du proton N—H. Ce signal dépend de Ar, R_1, R_2, du solvant et de la température; l'influence de ces deux derniers paramètres est étudiée en traçant la variation de la position du signal, en fonction de la température, pour différents mélanges de solvants; on obtient ainsi les faisceaux de droites $\delta = f(\theta)$, qui nous avaient déjà apporté d'intéressants renseignements pour les hydrazones du benzile [3].

TABLEAU II.

Effet solvant : DMSO.

$\Delta\delta = \delta_{CDCl_3} - \delta_{DMSO\text{-}d_6}$.

Molécule mère (site ↑).	Formes (B).			Forme (*a*).		
	o-NO_2.	*p*-NO_2.	di-NO_2.	*o*-NO_2.	*p*-NO_2.	di-NO_2.
CH_3—CO↑—CO—H..........			+			
CH_3—CO—CO—CH_3.........	+	—	+			
t-C_4H_9—CO↑—CHO..........				+	+	+
t-C_4H_9—CO—CHO↑..........	—	—	—	+	+	+
X—Φ—CO↑—CHO..........	+	—	+	+	+	+
X—Φ—CO—CHO↑..........	—	—	—	+	+	+
$(CH_3)_3$Φ—CO—CHO↑.........	—	—	—	+		+
Φ—CO—CO—Φ.............	+	—	+	+	—	+
$(CH_3)_3$Φ—CO—CO↑—Φ........		—	+		+	+
t-C_4H_9—CO—CO↑—Φ.........	+	—	+	+	—	+

La comparaison entre les différents faisceaux de droites permet d'établir les tableaux I et II.

Le tableau I met très nettement en évidence l'existence de conformations syn *s-cis* déformées pour les molécules dérivées : du benzile, de la phényl-*t*-butyldicétone et de la mésitylphényldicétone, résultat rappelant le manque de planéïté des molécules mères ([4]). Pour les autres composés, les différences entre les différentes valeurs peuvent s'interpréter en termes de conformation.

Le tableau II schématise les effets dus au DMSO. Ce solvant offre plusieurs possibilités d'association avec les molécules étudiées, mais de nombreuses raisons nous font cependant penser que l'association privilégiée se fait par liaison hydrogène intermoléculaire avec le N—H.

Une telle association ne pouvant cependant exister dans toutes les formes, nous avons utilisé cette propriété pour attribuer des conformations aux molécules étudiées.

Dans le tableau II, le signe — indique une association du type précédemment décrit; le signe + montre qu'une telle association est impossible, soit parce que le proton est déjà fortement associé, soit pour des raisons stériques. On trouve ainsi un signe + pour toutes les formes (*a*) excepté pour les molécules déformées. Pour les formes (B) où seuls les dérivés possédant un nitro en ortho peuvent être significatifs, les signes — des

molécules possédant l'enchaînement —CH=N— montrent qu'elles existent sous la forme (*d*).

Les mesures ont été faites sur un appareil « JEOL » JNM-C-60 H (référence interne : T. M. S.).

(*) Séance du 6 juillet 1970.

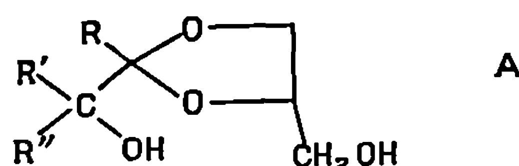
(1) F. VÉNIEN, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 642.
(2) L. U. VALLE et SCHOMAKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3520.
(3) F. VÉNIEN, A. BRAULT et M. KERFANTO, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1269.
(4) N. J. LÉONARD et E. R. BLOUT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 484.

(*Service des Recherches*
de l'École Nationale Supérieure de Chimie,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes-Beaulieu,*
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acétals cycliques dihydroxyles dérivés du glycérol.* Note (*) de MM. **Jacques Gelas** et **Marc Teppaz-Misson**, présentée par M. Ivan Peychès.

La synthèse et l'identification de divers hydroxyalcoyl-2 hydroxyméthyl-4 dioxolannes-1.3 *cis* et *trans* est décrite.
L'étude de la réactivité de ces composés est en cours; on donne ici les premiers résultats concernant leur acétylation.

Peu d'acétals dihydroxylés du type A :



A

ont pu être préparés.

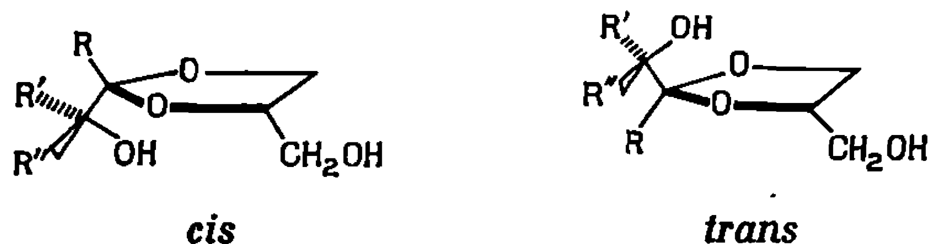
Nous avons réussi la synthèse des dérivés rassemblés dans le tableau I par action directe, en milieu benzénique, en présence d'acide paratoluène sulfonique, du glycérol sur les dérivés carbonylés α-hydroxylés appropriés.

Tableau I.

N°	R.	R'.	R''.	É (°C).	n_D^{22}.	Rdt %.
1......	H	H	H	$É_{14}$ 160-165	1,4620	60-65
2......	CH_3	H	H	$É_{12}$ 148-149	1,4620	75-80
3......	CH_3	CH_3	H	$É_{12}$ 138-142	1,4612	80-85
4......	CH_3	CH_3	CH_3	$É_6$ 128-130	1,4619	80-85

Seuls, semble-t-il, les acétals 1 et 2 avaient été atteints; Gorin et coll. (1) les ont obtenus en faible quantité par une méthode indirecte et isolés par chromatographie en couche mince.

Tous existent sous deux formes stéréoisomères :



cis *trans*

La structure *a* ou *b* peut, selon des critères déjà publiés (2), être attribuée à chaque produit grâce à l'examen de son spectre de RMN (tableau III).

Les spectres de RMN ainsi que les spectres infrarouges sont conformes aux structures admises pour ces composés.

Au cours de la synthèse des acétals 1, laquelle met en jeu l'aldéhyde glycolique, on observe la formation de dioxannes *cis* et *trans* en plus de celles de leurs isomères dioxolannes. Une telle réaction concurrente ne peut être réalisée avec des cétones α-hydroxylées pour des raisons d'interaction syndiaxiale (2).

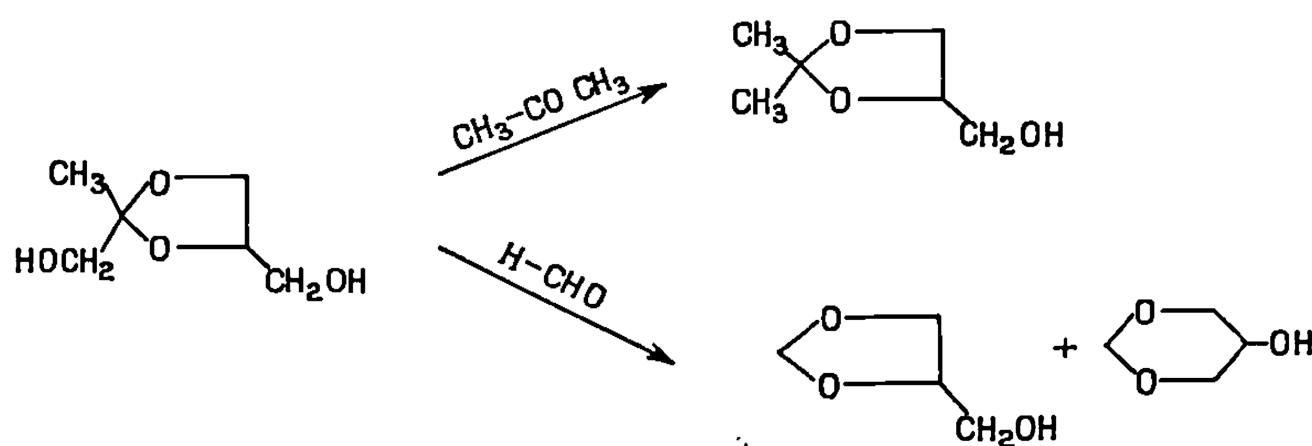
TABLEAU II (3).

N°	R.	R'.	R''.
1 *a*	t 5,08 (1)		
1 *b*.....	t 5,12 (1)	(*)	(*)
Solvant $CDCl_3$			
2 *a*.....	s 1,29 (3)	s 3,61 (2)	
2 *b*.....	s 1,38 (3)	s 3,50 (2)	
Solvant $CDCl_3$			
3 *a*.....	s 1,25 (3)	d 1,17 (3)	q 4,01 (1)
3 *b*.....	s 1,25 (3)	d 1,07 (3)	q 3,63 (1)
Solvant CCl_4			
4 *a*.....	s 1,25 (3)	s 1,20 (6)	
4 *b*.....	s 1,28 (3)	s 1,17 (6)	
Solvant CCl_4			

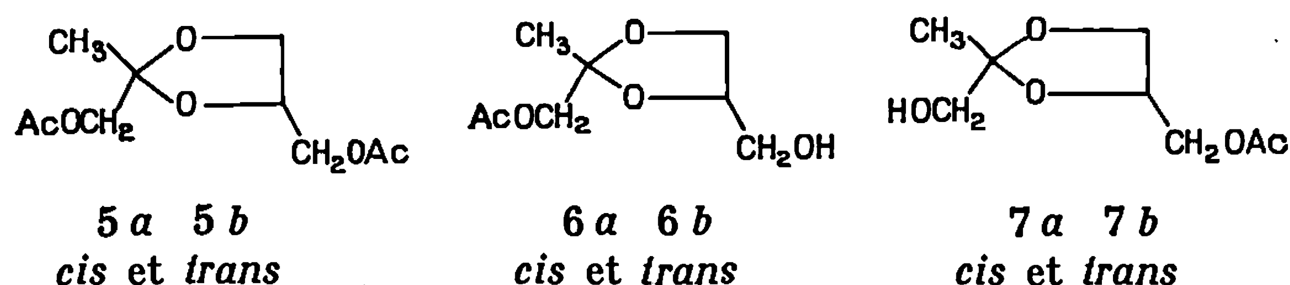
(*) Signaux masqués par les multiplets correspondant, d'une part aux protons des positions 4 et 5 couplés avec ceux du groupement hydroxyméthyle en position 4, et d'autre part, aux protons en position 4, 5 et 6 des dioxannes isomères.

Par condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone à nos dioxolannes-diols on pouvait espérer atteindre des tétraoxabicycloalcanes, par acétalisation, soit en milieu neutre avec les seuls isomères *cis*, soit en milieu acide (les *cis* s'équilibrant avec les *trans*) avec la totalité du produit.

La seule réaction observée jusqu'ici est une transacétalisation, éventuellement compliquée de l'isomérisation partielle du dioxolanne qui en résulte :

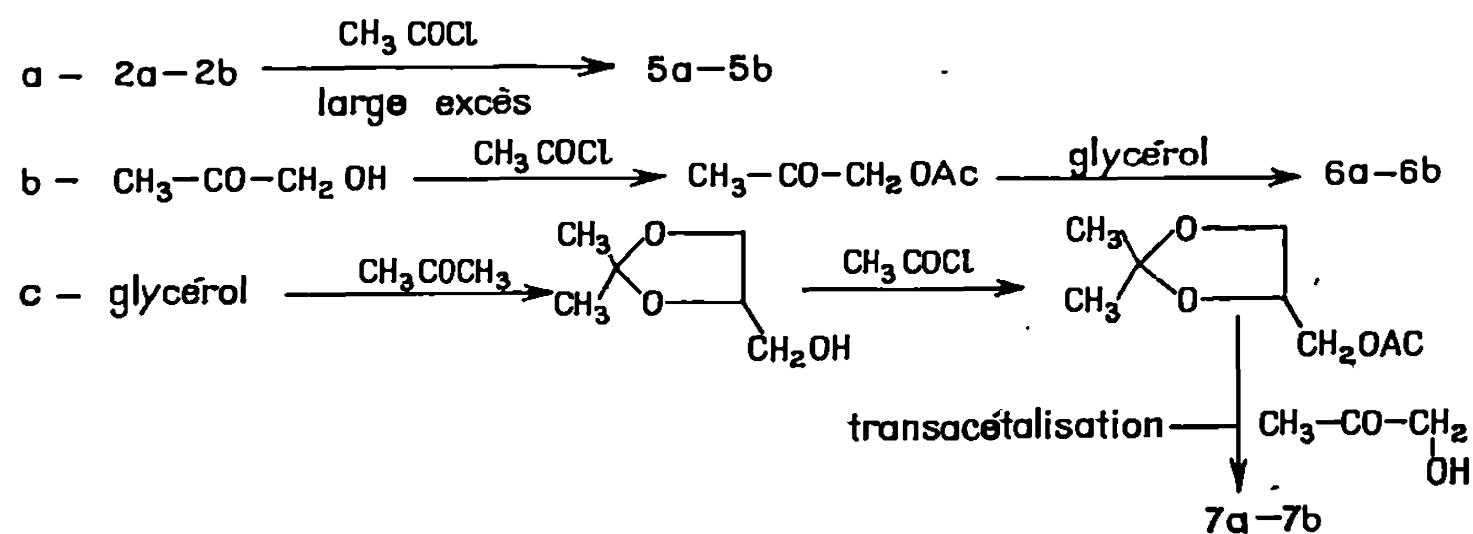


L'acétylation du mélange de 2 *a* et 2 *b* par le chlorure d'acétyle en proportion stœchiométrique, en présence de pyridine, conduit à un mélange des six acétates suivants :



5 *a* 5 *b* *cis* et *trans* — 6 *a* 6 *b* *cis* et *trans* — 7 *a* 7 *b* *cis* et *trans*

Ils sont très difficilement isolables hors de leur mélange et se transforment thermiquement les uns dans les autres. On peut cependant les obtenir séparément, par couple d'isomères, grâce aux synthèses suivantes :



Les spectres de RMN (tableau III) et les spectres infrarouges de ces acétates sont conformes aux structures admises pour ces composés.

TABLEAU III ([3]).

N°	CH_3.	OAc.	$-CH_2$ (dioxolanne)
5 *a*....	s 1,32 (3)	s 2,05 (6)	s 4,13 (2)
5 *b*....	s 1,37 (3)	s 2,05 (6)	s 4,10 (2)
Solvant CCl_4			
6 *a*....	s 1,32 (3)	s 2,07 (3)	s 3,77 (2)
6 *b*....	s 1,36 (3)	s 2,07 (3)	s 3,73 (2)
Solvant CCl_4			
7 *a*....	s 1,27 (3)	s 2,06 (3)	s 3,44 (2)
7 *b*....	s 1,32 (3)	s 2,06 (3)	s 3,41 (2)
Solvant CCl_4			

L'étude de la déshydratation de nos divers dioxolannes-diols est en cours, ainsi que celle de la stabilité thermique de leurs acétates.

(*) Séance du 8 juin 1970.

([1]) P. A. J. GORIN et T. ISHIKAWA, *Canad. J. Chem.*, 44, 1966, p. 1787.

([2]) J. GELAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, partie II, 1970 (sous presse), et références attenantes à ce mémoire.

([3]) Les spectres sont pris, soit dans $CDCl_3$, soit dans CCl_4 (solutions à 20 %); référence interne TMS; appareil « Varian » A 60. Les déplacements chimiques, sont évalués en parties par million; la multiplicité du signal est indiquée par s (singulet), d (doublet), t (triplet) et q (quadruplet); l'intensité relative du signal est notée entre parenthèses.

(*Laboratoire de Chimie organique I,*
Groupe de Recherches sur la Réactivité
des Systèmes insaturés,
Faculté des Sciences,
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence par diffusion de la lumière d'un effet photochrome de la cellulose.* Note (*) de MM. **Jacques Silvy** et **Jean-François Le Nest**, transmise par M. Louis Néel.

Introduction. — La coloration jaune qui apparaît lorsqu'un matériau cellulosique est exposé à la chaleur ainsi qu'à la lumière est considérée comme un indice de sa dégradation [(1), (2), (3)]. L'étude des spectres de réflexion diffuse nous a permis de préciser les bandes d'absorption qui apparaissent quand la cellulose prise en l'état est chauffée à l'abri de la lumière. D'autre part, nous avons pu mettre en évidence la réversibilité de la coloration, car celle-ci disparaît si le matériau cellulosique est exposé au rayonnement de la lumière du jour à moyenne ou à basse température. La photorestauration permet de dépasser le degré de blancheur de l'état initial; de plus la coloration réapparaît si la cellulose est soustraite à l'action de la lumière et elle est plus intense s'il y a une nouvelle élévation de la température.

Le blanchîment des matériaux cellulosiques par la lumière a été noté par certains expérimentateurs [(4) à (7)] mais le photochromisme de la cellulose n'a pas été mis en évidence à notre connaissance à la suite de ces observations. Nous avons constaté ce phénomène pour différents matériaux cellulosiques dans le cas de cellulose lignifiée telle que le papier journal tout comme de la cellulose sous la forme la plus pure qu'il nous a été possible d'obtenir.

1° *Méthodes d'essais et interprétation des mesures de diffusion de la lumière.* — Les échantillons de papier ainsi que la cellulose très pure, de qualité « Avicel » sous forme pulvérulente (8), sont placés à l'abri de la lumière dans une enceinte chauffée à la température de 120°C, conditions dans lesquelles il n'y a pas de perte de masse de la cellulose. Pour accélérer la décoloration des échantillons nous utilisons une lampe à arc au xénon avec un système de filtres qui permettent de restituer la lumière du jour du type D à une température inférieure à 35°C. Un spectrophotomètre à sphère d'intégration trace dans l'intervalle spectral 2 300 à 7 000 Å, les courbes du facteur réflexion diffuse, $\rho_{\infty\lambda}$, des échantillons à la suite de leur exposition.

Ces mesures permettent de calculer le rapport de l'absorption spécifique, $\Sigma_a(\text{cm}^{-1})$, à la diffusion spécifique, $\Sigma_s(\text{cm}^{-1})$, du matériau, en utilisant la formule (") :

$$\frac{\Sigma_a}{\Sigma_s} = \frac{3}{4}\left[\frac{1-\rho\infty}{1+\rho\infty}\right]^2_\lambda.$$

Compte tenu de ces valeurs, nous calculons pour les différentes durées t, de l'exposition, le post-nombre de couleur relatif

$$\text{P. N. C. R. \%} = \left[\frac{\left(\frac{\Sigma_a}{\Sigma_s}\right)_t - \left(\frac{\Sigma_a}{\Sigma_s}\right)_0}{\left(\frac{\Sigma_a}{\Sigma_s}\right)_0}\right]_\lambda \times 100,$$

dont la valeur prise avec son signe, positif ou négatif, caractérise l'augmentation ou la diminution de l'absorption spécifique spectrale du matériau

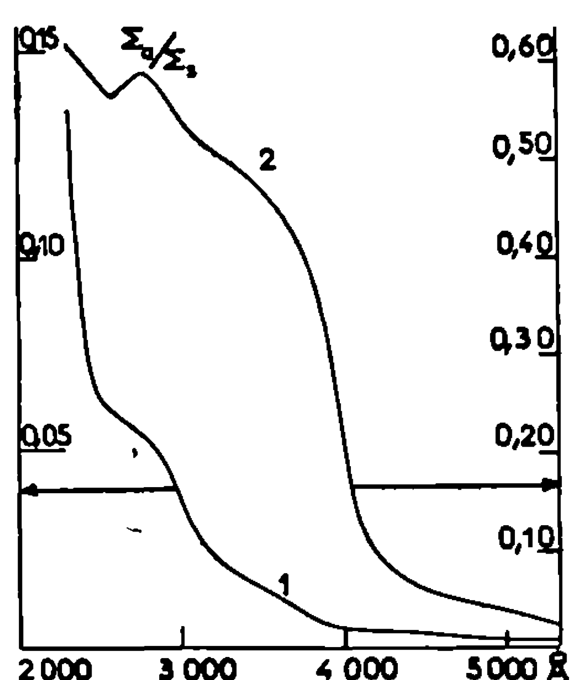


Fig. 1.

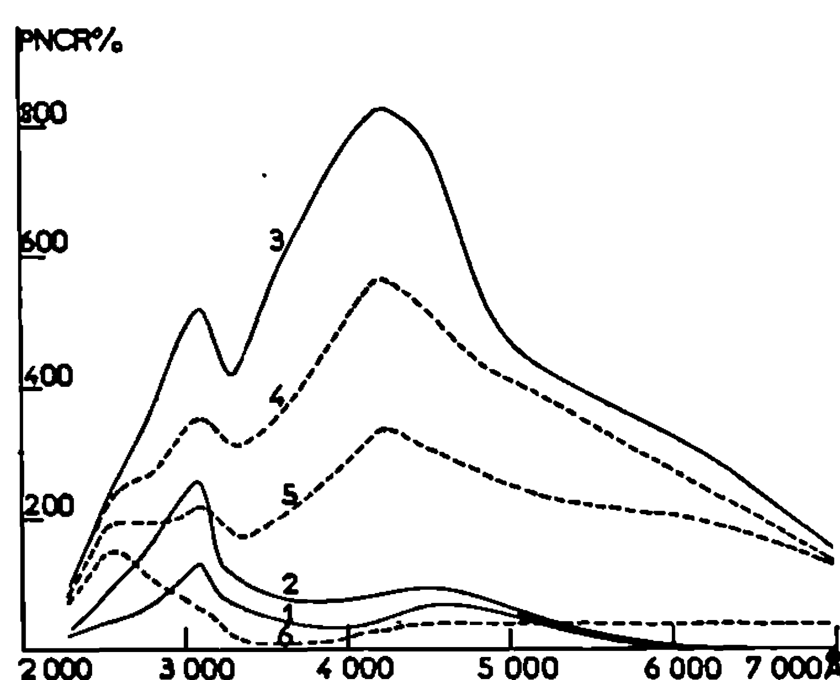


Fig. 2.

au facteur $1/\Sigma_s$ près, dont l'influence n'est pas sensible sur le tracé des courbes spectrales comme nous l'avons vérifié.

2° *Résultats expérimentaux.* — Les spectres du rapport $(\Sigma_a/\Sigma_s)_\lambda$ des matériaux cellulosiques présentent une forte absorption dans l'ultraviolet comme il est indiqué sur la première figure, courbe 1 pour la cellulose pure et courbe 2 pour la cellulose lignifiée; on note des épaulements sur ces courbes à 2 600 et 3 500 Å.

La deuxième figure présente l'évolution de l'absorption spectrale relative (P.N.C.R. %) d'une cellulose pure exposée pour différentes durées, à la chaleur à l'abri de la lumière et ensuite à la lumière du jour : exposition à la chaleur, courbe 1 : 13 h, courbe 2 : 148 h, courbe 3 : 3 mois; exposition à la lumière du jour, courbe 3 : 0 mn, courbe 4 : 40 mn, courbe 5 : 6 h, courbe 6 : 70 h. Pendant l'exposition à la chaleur l'absorption de la cellulose augmente à 2 600 Å puis à 3100 Å et 4 200 Å, cette dernière bande d'absorption étant

responsable de la coloration jaune prise par l'échantillon. Au cours de l'exposition à la lumière du jour l'absorption à 4 200 et 3100 Å diminue dans l'ordre inverse de son apparition : la cellulose blanchit.

Le photochromisme de la cellulose pure est également mis en évidence sur la figure 3 où l'on constate un jaunissement après une exposition à la chaleur de 3 mois : courbe 1, puis un blanchîment après une exposition à la lumière de 70 h : courbe 2, et à nouveau un jaunissement accentué après une nouvelle exposition à la chaleur et à l'abri de la lumière de 25 jours : courbe 3.

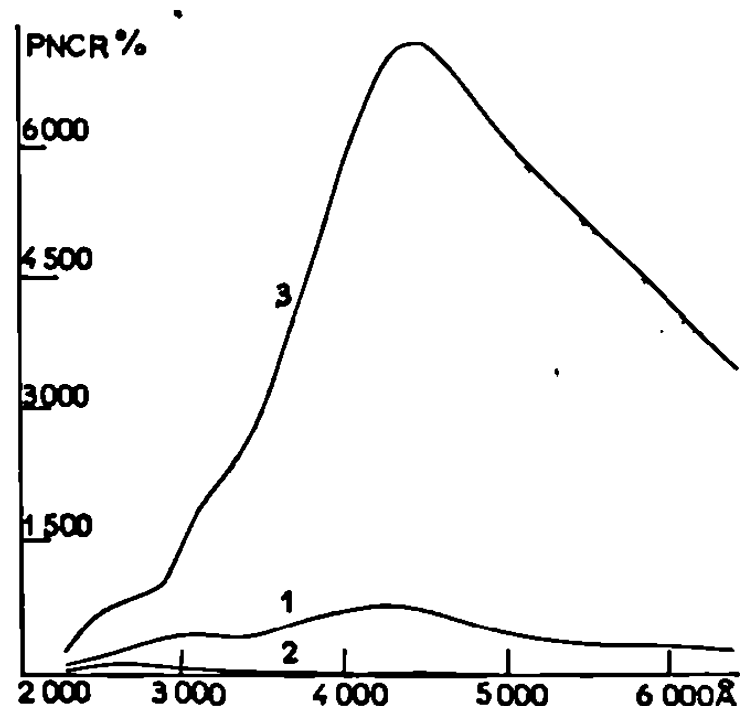


Fig. 3.

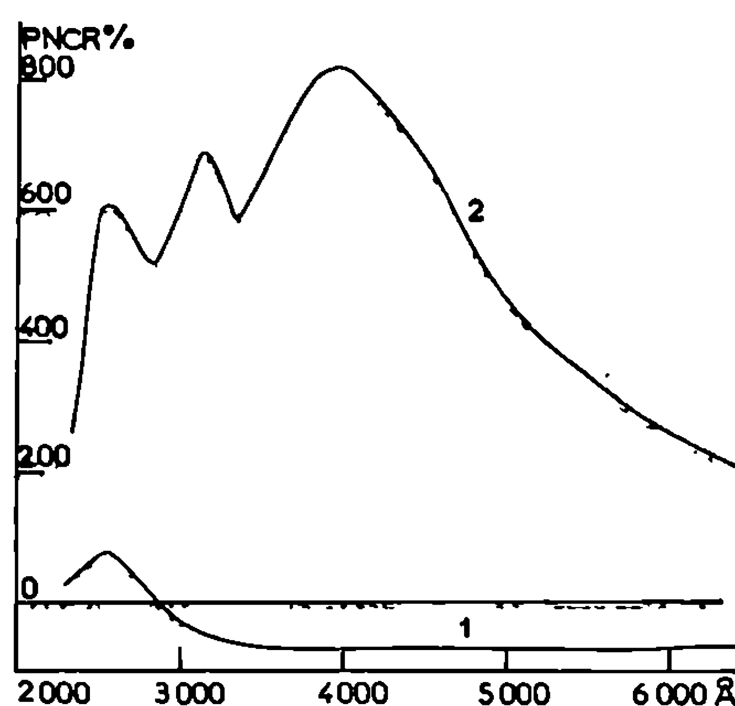


Fig. 4.

Les mesures de résonance paramagnétique électronique effectuées à la température ambiante ont montré que la cellulose prise dans son état initial se présentait comme une substance diamagnétique. Par contre, au cours de l'exposition à la chaleur, elle devient paramagnétique et on observe un signal sous la forme d'une raie d'absorption unique de largeur 10 Gs, caractérisée par un facteur $g = 2{,}0192$. Le signal est amplifié lorsque l'exposition à la chaleur est réalisée sous vide en tube scellé. De plus, la concentration en centres paramagnétiques de la cellulose augmente au cours de la photorestauration.

3° *Conclusion*. — Des trois bandes d'absorption mises en évidence au cours de l'exposition à la chaleur et à l'abri de la lumière, celle qui est centrée sur 2600 Å n'apparaît pas réversible sous l'effet de la lumière. Par contre, les absorptions à 3100 et 4 200 Å caractérisent un effet photochrome que l'on observe dans le visible.

Nous pensons que l'absorption à 2 600 Å correspond à la transition $n \to \pi^*$ caractéristique des groupements carbonyle comme on peut l'observer sur la cellulose dialdéhyde préparée par oxydation par le métaperiodate de sodium : *voir* la figure 4 qui montre l'évolution de P.N.C.R. %, après ce traitement chimique pour la cellulose non oxydée prise en

l'état (courbe 1). Conjointement à cette absorption dans l'ultraviolet (P.N.C.R. > o) on note un blanchîment dans le visible (P.N.C.R. < o) et qui serait équivalent à l'effet de la lumière du jour. Cette cellulose dialdéhyde exposée ensuite à la chaleur (courbe 2) présente effectivement une absorption importante à 2 600, 3100 et 4100 Å, très voisine de celle observée dans le cas de la cellulose non oxydée.

L'étude approfondie des mécanismes du photochromisme de la cellulose devrait être riche en conséquences pratiques ainsi qu'en enseignements fondamentaux notamment sur l'influence de notre environnement naturel sur le comportement des matériaux cellulosiques.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) R. H. Rash, *J. Research. Nat. Bur. Standards*, 7, 1931, p. 456.
(2) A. Roudier, A. Saulquin et Bisson, *Assoc. Techn. Ind. Papetière*, 109, 1959, p. 187.
(3) N. F. Q. 03-036 et N. F. Q. 03-037, janvier 1969.
(4) E. Poulle, J. Escher, Desrivières et R. Peteri, *Gazette des Archives*, n° 26, 1959, p. 33.
(5) F. Lyth, Hudson et E. C. Edwards, *Paper Tech.*, 7, n° 1, 1966, p. 27.
(6) Ph. Nolan, J. A. Van der Akker et W. A. Wink, *Tappi Sept.*, 13, 1945, p. 101.
(7) S. Claesson, E. Olson et A. Wennerblom, *Svensk. Pap. Tid.*, 71, 1968, p. 335.
(8) O. A. Battista et P. A. Smith, *Ind. and Eng. Chem.*, 54, n° 9, 1962, p. 20.
(9) J. Silvy, *Revue d'Optique*, 40, n° 10, 1961, p. 495.

(*Laboratoire de Physique,*
École Française de Papeterie,
44, *avenue Félix-Viallet,*
38-*Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparations et propriétés structurales d'un hydroxyformiate d'uranyle* $UO_2(OH)(HCOO), H_2O$. Note (*) de

Mme MICHÈLE BIDEAU, MM. RENÉ BRESSAT, BERNARD MENTZEN et ALAIN NAVARRO, transmise par M. Marcel Prettre.

Un hydroxyformiate d'uranyle nouveau a été préparé aussi bien par action de la vapeur d'eau sur le diformiate d'uranyle $UO_2(HCOO)_2$, H_2O que par action de la vapeur d'eau et de l'oxygène sur le formiate d'uranium IV $U(HCOO)_4$ (variété α). L'analyse chimique montre qu'il a pour formule $UO_2(OH)(HCOO)$, $1 H_2O$ et l'analyse radiocristallographique qu'il possède une maille élémentaire orthorhombique de paramètre $a = 10,55$ Å, $b = 13,52$ Å, $c = 16,02$ Å. L'étude du spectre de vibrations moléculaires confirme l'existence des différents groupements de la formule.

Nous avons déjà rendu compte de la préparation et des propriétés du diformiate d'uranyle $UO_2(HCOO)_2$, $1 H_2O$ et de différentes variétés polymorphiques (α, β, γ) du formiate d'uranium IV, $U(HCOO)_4$, obtenues par réduction électrochimique de solutions de formiate d'uranyle [(1), (2)]. La présente Note concerne le produit final issu, par réaction solide-gaz de l'hydrolyse de $UO_2(HCOO)_2$, $1 H_2O$ ou de l'hydrolyse et de l'oxydation de $U(HCOO)_4$ α.

PRÉPARATIONS ET ANALYSES CHIMIQUES. — Un courant d'azote (ou d'oxygène) saturé de vapeur d'eau à 35°C traverse un poids connu de sel de départ maintenu à 40°C. On suit par pesée discontinue la variation de poids de l'échantillon et par analyse conductimétrique ou protométrique la quantité d'acide formique libéré. Lorsque le poids d'échantillon n'évolue plus on ne détecte plus de départ d'acide formique. Le solide alors obtenu est soumis à l'analyse chimique. Les groupements $HCOO^-$ présents dans la phase solide sont dosés par protométrie en présence de peroxyde d'hydrogène (1) et les groupements OH^- par protométrie en présence de fluorure de potassium (3). Nous avons utilisé la méthode de Karl Fischer pour évaluer la teneur en eau et la calcination à l'état de U_3O_8 pour doser l'uranium.

IDENTIFICATION DE LA PHASE FINALE. — Quel que soit le mode de préparation [hydrolyse de $UO_2(HCOO)_2$, $1 H_2O$ ou hydrolyse et oxydation de $U(HCOO)_4$ α], l'analyse chimique du composé final donne les mêmes résultats et montre (tableau I) que l'on peut lui attribuer la formule $UO_2(OH)(HCOO)$, $1 H_2O$.

TABLEAU I.

	Uranium.	OH^-.	$HCOO^-$.	H_2O.
Pour $UO_2(OH)(HCOO)$, $1 H_2O$:				
% calculé	68	4,86	12,86	5,14
% trouvé	67,6 ± 0,5	4,6 ± 0,4	13,1 ± 0,2	6,0 ± 0,6

Les valeurs des pertes de poids de l'échantillon et les quantités d'acide formique libérées au cours des deux réactions étudiées jointes aux résul-

tats de l'analyse chimique de la phase finale permettent d'établir ([4]) un bilan matière en accord avec les réactions globales :



(1) $UO_2(HCOO)_2, 1\,H_2O_{(solide)} + H_2O_{(gaz)} \rightarrow UO_2(OH)(HCOO), 1\,H_2O_{(solide)} + HCOOH_{(gaz)}$;



(2) $U(HCOO)_{4\,(solide)} + 3\,H_2O_{(gaz)} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow UO_2(HO)(HCOO), 1\,H_2O_{(solide)} + 3\,HCOOH_{(gaz)}$.

Analyse par spectrophotométrie infrarouge (tableau II) :

TABLEAU II.

Fréquence (cm^{-1}).	Intensité.	Attribution.	Fréquence (cm^{-1}).	Intensité.	Attribution.
3 440...	TF$_{fn}$	ν(OH) hydroxyle	1 360...	TF$_{fn}$	ν_s(CO)
3 380...	F$_{ép}$	ν(OH) eau	1 308...	m$_{ép}$	ν_s(CO)
3 340...	F$_{ép}$		1 100...	tf	π(CH)
3 160...	F$_L$		1 060...	tf	
2 990...	F$_{ép}$	ν(CH)	947...	TF	$\nu_{as}(UO_2^{++})$
2 930...	F$_{ép}$		915...	TF$_{fn}$	
2 720...	m$_{ép}$	$2\nu_s$(CO)	880...	F	δ(UOH)
2 455...	f	ν(O$_{II}$H) associée	870...	m$_{ép}$	
2 320...	f$_L$		848...	F$_{fn}$	$\nu_s(UO_2^{++})$
1 797...	f$_{ép}$	$\nu_{as}(UO_2^{++}) + \nu_s(UO_2^{++})$	810...	m$_L$	δ(UOH)
1 770...	f$_{ép}$		780...	F$_{fn}$	δ(OCO)
1 680...	m$_{ép}$	δ(HOH) + ν_{as}(CO)	710...	m$_{ép}$	$\rho(H_2O)$
1 605...	TF$_L$	ν_{as}(CO)	668...	F	
1 566...	TF				
1 393...	TF$_{fn}$	ρ_r(COO)			
1 386...	TF$_{fn}$				

Le tableau II donne l'ensemble des bandes d'absorption observées qui peuvent, dans leur totalité, être attribuées à des modes de vibrations fondamentales de $UO_2(OH)(HCOO), H_2O$. La position des bandes ν_{as}(CO) et ν_s(CO) de l'ion formiate (à 1566-1605 et 1360 cm^{-1}) montre que cet ion est bidenté et forme un pont entre les atomes d'uranium. La bande particulièrement intense et fine située à 3 440 cm^{-1} et qui se détache du massif des ν(OH) est attribuée sans ambiguïté à la vibration de valence d'un groupement OH terminal. Le massif complexe et très étendu des ν(OH) se situe dans le domaine 3 440-2 300 cm^{-1}. Les deux bandes faibles observées entre 2 320 et 2 455 cm^{-1} correspondent aux bandes de vibration ν(O$_{II}$H) associées à des liaisons hydrogène de forte énergie dans le solide :



$$O_I—H \ldots O_{II}.$$

Les deux bandes d'intensité moyenne à 710 et 668 cm^{-1} sont attribuées à la rotation gênée de l'eau de constitution qui se trouve donc être (au moins partiellement) coordinée à l'uranium.

Dans le domaine 1000-800 cm^{-1}, la présence d'un grand nombre de bandes d'absorption à 947, 915, 880, 870, 848 et 810 cm^{-1} peut faire

penser à la présence de l'ion diuranyle $U_2O_5^{++}$ [5]. L'examen du profil des bandes situées à 947, 915 et 848 cm^{-1} semble indiquer la présence de l'ion complexe UO_2^{++}, les deux premières étant attribuées à $\nu_{as}(UO_2^{++})$ et la troisième à $\nu_s(UO_2^{++})$; nous observons, en effet, à 1770 et 1797 cm^{-1} deux bandes de combinaison attribuées à $\nu_{as} + \nu_s(UO_2^{++})$. L'existence du groupement UO_2^{++} nous paraît donc plus probable que celle du groupement $U_2O_5^{++}$. Enfin les trois bandes à 880, 870 et 810 cm^{-1} sont attribuées à des modes δ(UOH).

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — De nombreuses raies très fines caractérisent le diagramme de rayons X obtenu par la méthode des poudres. Ces raies peuvent toutes s'expliquer par la maille élémentaire orthorhombique suivante :

$$a = 10,55 \text{ Å}, \quad b = 13,52 \text{ Å}, \quad c = 16,02 \text{ Å},$$

groupes spatiaux possibles : C_{2v}^8 et D_{2h}^9 ;
masse volumique expérimentale : 3,45 g/cm^3 ;
masse volumique calculée : 3,56 g/cm^3.

Ce sel cristallise donc avec 14 unités formulaires $UO_2(OH)(HCOO), H_2O$ par maille élémentaire.

En conclusion, les résultats de l'analyse par spectrophotométrie infrarouge confirment bien ceux de l'analyse chimique.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) R. BRESSAT, B. CLAUDEL et A. NAVARRO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4807.
(2) R. BRESSAT, B. CLAUDEL et A. NAVARRO, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1260.
(3) V. T. SPITSYN, L. N. KOMISSAROVA, Z. N. PROZOROVSKAYA et V. F. CHUVAEV, *Zhurn. Neorg. Khim.*, 12, 1967, p. 1492.
(4) A. NAVARRO (à paraître).
(5) A. PERRIN et J. PRIGENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3077.

(Institut National
des Sciences appliquées
de Lyon,
Laboratoire de Cinétique chimique,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne,
Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence d'interactions orientées entre alcanes normaux et molécules aromatiques par diffusion Rayleigh dépolarisée.* Note (*) de MM. **Christian Such**, **Claude Clément** et **Pierre Bothorel**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les anisotropies optiques moléculaires γ^2 de quelques composés aromatiques ont été déterminées en solution dans le cyclohexane et dans des alcanes normaux. Les valeurs de γ^2 sont plus grandes dans les alcanes que dans le cyclohexane et augmentent avec la longueur de la chaîne aliphatique. Cette variation est interprétée par l'existence de corrélations d'orientation entre les cycles aromatiques et des séquences entièrement *trans* d'alcanes.

L'anisotropie optique moléculaire γ^2 de composés chimiques liquides ou en solution peut être déterminée par diffusion Rayleigh dépolarisée (D. R. D.) [1]. S'il n'existe pas de corrélations moléculaires d'orientation et de position dans le milieu diffusant, l'anisotropie optique mesurée est celle de la molécule « isolée » (γ_0^2). Si les corrélations existent, on mesure une anisotropie optique apparente, γ_{app}^2, différente de γ_0^2. Dans les liquides purs et les solutions peu polaires, il est généralement possible de négliger l'effet des corrélations de position. Dans le cas des liquides purs, γ_{app}^2 peut alors être exprimé directement en fonction de γ_0^2 [2] :

$$\gamma_{app}^2 = \gamma_0^2(1 + J_A),$$

où J_A est un paramètre d'orientation moléculaire. Une valeur non nulle de J_A est la preuve de corrélations d'orientation entre molécules diffusantes. Son signe est lié directement à l'orientation des molécules en interaction.

TABLEAU I.

Anisotropie optique moléculaire du benzène en solution.

Solvant.	γ^2 (Å⁶).	Solvant.	γ^2 (Å⁶).
Cyclohexane	48,6	*n*-heptane	49,2
Triméthyl-1.1.3 cyclohexane	48,3	*n*-décane	54,2
Diméthyl-2.4 pentane	48,3	*n*-dodécane	59,1
Isoctane	48,2	*n*-pentadécane	65,4
n-pentane	48,2	*n*-heptadécane	68,0

C'est avec cette technique que deux d'entre nous ont montré précédemment qu'il existe un ordre partiel à courte distance entre séquences étendues de chaînes d'alcanes normaux à l'état liquide [(3), (4)]. On peut en effet assimiler en première approximation l'anisotropie optique expérimentale de ces alcanes en solution diluée dans le cyclohexane ou le tétrachlorure de carbone à γ_0^2, et celle des alcanes liquides à γ_{app}^2. Le rapport γ^2(liquide)/γ^2 (solution) augmente régulièrement avec la longueur de la chaîne et atteint la valeur 2 avec le pentadécane normal.

Nous avons étudié avec cette même technique l'anisotropie optique moléculaire du benzène et de quelques composés aromatiques en solution dans des hydrocarbures à chaîne droite, ramifiée ou cyclique (tableaux I et II). Les valeurs expérimentales de γ^2 ont été obtenues à 25°C, avec une longueur d'onde de 5461 Å (l'intensité dépolarisée i diffusée par le cyclohexane a été prise égale à $23{,}15 \cdot 10^{-8}$ cm^{-1}); l'appareil utilisé est le gammadiffusomètre [4], la précision est de 3 % environ.

TABLEAU II.

Anisotropie optique moléculaire de quelques composés aromatiques en solution.

Soluté.	γ^2 (Å⁶). Cyclohexane.	n-hexane.	n-décane.	n-hexadécane.
Toluène	57,2	63,4	77	95
Mésitylène	84,5	86	105	127
Fluorène	437	439	520	600
Triphénylméthane	61,6	66	60	65

On remarque sur le tableau I que l'anisotropie optique moléculaire du benzène est pratiquement la même dans tous les hydrocarbures compacts : cyclohexane et son dérivé méthylé, alcanes ramifiés, pentane normal. Par contre, cette anisotropie optique croît régulièrement en fonction du nombre d'atomes de carbone dans les alcanes normaux plus longs (l'exaltation de γ^2 atteint 40 % dans l'heptadécane).

Il est possible d'interpréter ces résultats en admettant l'existence de corrélations d'orientation entre les molécules de benzène et des séquences étendues de chaînes d'alcanes normaux (séquences zigzag ou Z). Les interactions solvant-benzène ne sont dues qu'à des forces de dispersion. Dans les hydrocarbures compacts, les molécules de solvant sont assimilables à des sphères plus ou moins déformées; elles interagissent avec le benzène, mais sans qu'il existe d'orientation privilégiée. L'anisotropie optique du benzène dans ces solvants quasi sphériques peut être assimilée à celle de la molécule « isolée » γ_0^2. Les valeurs différentes de γ_{app}^2 qu'on observe dans les alcanes plus longs est l'indice de corrélations d'orientation benzène-solvant. On sait que les forces de dispersion varient très rapidement avec la distance; l'énergie d'interaction de London n'est importante que si les groupes d'atomes sont à très courte distance. Les atomes de carbone d'une séquence Z d'une chaîne d'alcane normal peuvent se placer ainsi très près du cycle benzénique; ce n'est pas possible avec les hydrocarbures quasi sphériques. L'orientation d'une séquence Z d'un alcane normal parallèlement à une molécule de benzène devrait être privilégiée, puisque plus stable. Une telle association est en accord avec les valeurs de γ_{app}^2 du benzène qui sont supérieures dans les alcanes normaux à celles observées dans les hydrocarbures quasi sphériques.

Remarquons que ces corrélations d'orientation ont lieu avec les séquences Z, comme dans les alcanes normaux liquides, où elles s'associent entre elles.

Des résultats analogues ont été obtenus avec d'autres composés aromatiques et sont présentés dans le tableau II. Les anisotropies optiques moléculaires du toluène, du mésitylène et du fluorène sont plus grandes dans les alcanes normaux que dans le cyclohexane. γ^2 augmente avec la longueur de la chaîne. On peut encore interpréter ces résultats par l'existence de corrélations d'orientation soluté-solvant : les séquences Z d'alcanes normaux se plaçant parallèlement au plateau aromatique et à courte distance. Par contre, l'anisotropie optique moléculaire du triphénylméthane est la même dans les alcanes normaux et le cyclohexane, aux erreurs expérimentales près. Ce résultat se comprend aisément si l'on tient compte de la géométrie particulière de ce composé. Les cycles benzéniques du triphénylméthane en solution sont disposés comme les pales d'une hélice [(4), (5)]. Les cycles se recouvrent partiellement et interdisent l'approche à courte distance de séquences Z d'alcane normal. Il ne peut donc pas exister d'association privilégiée de ces séquences avec le triphénylméthane.

Une étude approfondie de ces interactions orientées entre chaînes aliphatiques et motifs aromatiques par D. R. D. sera publiée prochainement au *Journal de Chimie physique*. Des travaux sont faits parallèlement aux nôtres sur ces associations par J. Joussot-Dubien et M. Lamotte (6) (mesure de la fluorescence des solutions liquides et solides) et par P. Claverie et M. J. Mantione (7) (calcul de l'énergie d'interaction en fonction de l'orientation de molécules).

Ce type d'interaction orientée entre chaînes aliphatiques et composés aromatiques pourrait jouer un rôle important en biologie. En effet, de nombreux motifs moléculaires d'intérêt biologique comportent des cycles aromatiques (comme certains résidus aminés de protéines, des hydrocarbures cancérogènes, des hormones). Ces motifs peuvent s'associer aux chaînes lipidiques de la même façon que les composés étudiés dans cette Note. L'étude des interactions entre ces molécules biologiques est en cours dans notre laboratoire.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) P. Bothorel, *Ann. Chim.*, 1959, p. 669-712; C. Clément et P. Bothorel, *J. chim. Phys.*, 1964, p. 878-883.
(2) J. R. Lalanne, *J. Phys.*, 1969, p. 643-653; S. Kielich, *Ibid.*, 1968, p. 619-630.
(3) P. Bothorel, C. Clément et P. Maraval, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 568.
(4) P. Bothorel, *J. Colloïd. Sci.*, 27, 1968, p. 529-541.
(5) A. Unanue et P. Bothorel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2927-2932.
(6) Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Bordeaux.
(7) Service de Biochimie théorique, Institut de Biologie physicochimique, Paris,

(*Centre de Recherche Paul Pascal, Domaine universitaire*, 33-*Talence, Gironde.*)

LIAISON CHIMIQUE. — *Population électronique dans les oxydes de triméthyl et trifluoramine.* Note (*) de MM. **Olivier Kahn**, **Alexandre Dniestrowski** et Mme **Françoise Acloque**, présentée par M. Georges Chaudron.

On calcule par une méthode approchée L. C. A. O., M. O. les populations électroniques dans NMe_3, NF_3, $ONMe_3$ et ONF_3. Les résultats précisent les modifications électroniques que la coordination à l'oxygène engendre dans les groupes amine. Ils montrent surtout que la liaison O—N dans ONF_3 a un caractère partiellement double par rapport à ce qu'elle est dans $ONMe_3$.

L'étude présentée ici a pour but, d'une part de préciser les modifications électroniques qui se produisent dans les groupes amine du fait de la coordination de ceux-ci à l'oxygène, et pour cela nous sommes conduits à calculer les populations électroniques dans NMe_3 et NF_3, d'autre part de comparer les liaisons O—N dans l'un et l'autre composés.

Dès le départ de ce travail une difficulté s'est présentée : alors que la configuration géométrique de $ONMe_3$ est bien connue, celle de ONF_3 ne l'est pas. Nous avons retenu l'hypothèse la plus simple, à savoir que les distances N—F et les angles $F\widehat{N}F$ restaient égaux à ce qu'ils sont dans NF_3 (N—F = 1,37 Å, $F\widehat{N}F = 102°$); la distance O—N est prise égale à ce qu'elle est dans $ONMe_3$, soit 1,44 Å.

Méthode de calcul. — La méthode de calcul sera décrite en détail dans un prochain article (1). Nous en donnons ici les grandes lignes.

Nous nous plaçons dans le cadre de la théorie L. C. A. O., M. O. La base est construite à partir de toutes les O. A. Φ_ν des couches de valence des atomes de la molécule.

Les coefficients $C_{i\nu}$ des O. M. ψ_i sont solutions du système d'équations :

$$\sum_\nu C_{i\nu}(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0. \qquad (1)$$

$F_{\mu\nu}$ est un élément de la matrice associée à F, opérateur champ auquel est soumis un électron, $S_{\mu\nu}$ un élément de la matrice recouvrement S et ε_i l'énergie de ψ_i.

Le terme potentiel intervenant dans F est développé en fonction des potentiels exercés par les cœurs V_A^c et les couches de valence V_A^v des atomes A de la molécule

$$F = -\frac{1}{2}\Delta + \sum_A (V_A^c + V_A^v).$$

Dans le développement de $F_{\mu\mu}$, nous utilisons les approximations de la méthode C. N. D. O. ([2]) pour les intégrales de répulsion biélectronique et d'attraction de cœur et comme dans cette méthode nous posons

$$\langle \Phi_\mu | -\frac{1}{2}\Delta + V_A^C | \Phi_\mu \rangle = -I_\mu - (Z_A - 1)\gamma_{AA},$$

Φ_μ étant centré sur A. Nous arrivons à l'expression

$$(2) \qquad F_{\mu\mu} = -I_\mu + \sum_{B \neq A} (Z_B \gamma_{AB} - V_{AB}) - \sum_B q_B \gamma_{AB},$$

I_μ est le potentiel d'ionisation de Φ_μ dans l'état de valence, Z_B la charge du cœur de B, γ_{AB} la répulsion moyenne entre deux électrons, l'un centré sur A, l'autre sur B, $-V_{AB}$ l'attraction moyenne d'un électron centré sur A par le cœur de B et q_B la charge de B déduite de la population globale, dans le sens de Mulliken, P_{BB} de la couche de valence de B, ($q_B = Z_B - P_{BB}$).

Nous exprimons le terme hors diagonale $F_{\mu\nu}$ sous une forme proche de l'approximation de Cusachs ([3]). Si Φ_μ et Φ_ν sont centrés respectivement sur A et B, nous écrivons

$$(3) \qquad F_{\mu\nu} = S_{\mu\nu}\left(\frac{2 - S_{AB}}{2}\right)(F_{\mu\mu} + F_{\nu\nu}),$$

où S_{AB} est le recouvrement moyen entre deux O. A. centrées l'une sur A, l'autre sur B.

Dans notre formalisme, l'énergie totale s'écrira

$$E = \sum_k^{\text{O. M. occupées}} \varepsilon_k - \frac{1}{2}\sum_A (P_{AA}^2 - P_{AA})\gamma_{AA} - \frac{1}{2}\sum_A \sum_{B \neq A} (P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB} - Z_A Z_B R_{AB}^{-1}),$$

où R_{AB} est la distance entre A et B.

Compte tenu de (2) et (3) les énergies ε_i des O. M. et E sont invariantes dans toute rotation des référentiels locaux. Par contre, du fait de (3), l'hybridation des O. A. doit être considérée comme une modification de la base.

Pour résoudre le système (1) nous utilisons l'orthogonalisation de Löwdin ([4]). Nous admettons que l'autocohérence est atteinte lorsque les populations P_{AA} introduites et calculées diffèrent de moins de 10^{-4} électron.

Résultats et discussion. — Les matrices population électronique totale des atomes sont données dans le tableau I. Les éléments diagonaux de ces matrices représentent les populations globales des atomes, en tenant compte des électrons de cœur — la trace de chaque matrice est ainsi égale au nombre d'électrons dans la molécule — et les termes hors diagonale les populations de recouvrement entre deux atomes.

TABLEAU I.

Matrices population électronique totale des atomes de NMe_3, NF_3, $ONMe_3$ *et* ONF_3.
(Les groupes méthyle sont assimilés à des atomes de numéro atomique égal à 9.)

NMe_3.

	N.	Me_1.	Me_2.	Me_3.
N..........	7,1536	0,7036	0,7036	0,7036
Me_1.........		8,9488	—0,0359	—0,0359
Me_2.........			8,9488	—0,0359
Me_3.........				8,9488

NF_3.

	N.	F_1.	F_2.	F_3.
N..........	6,5302	0,5160	0,5160	0,5160
F_1..........		9,1566	—0,0253	—0,0253
F_2..........			9,1566	—0,0253
F_3..........				9,1566

$ONMe_3$.

	O.	N.	Me_1.	Me_2.	Me_3.
O.........	8,4360	0,4525	—0,0312	—0,0312	—0,0312
N.........		6,8781	0,6838	0,6838	0,6838
Me_1.......			8,8953	—0,0302	—0,0302
Me_2.......				8,8953	—0,0302
Me_3.......					8,8953

ONF_3

	O.	N.	F_1.	F_2.	F_3.
O.........	8,3526	0,6331	—0,0206	—0,0206	—0,0206
N.........		6,2625	0,5028	0,5028	0,5028
F_1........			9,1283	—0,0270	—0,0270
F_2........				9,1283	—0,0270
F_3........					9,1283

NMe_3 et NF_3. — Les populations électroniques dans NMe_3 sont conformes aux électronégativités relatives de N et de C. Pour NF_3 nous obtenons des charges sur les atomes ($q_N = 0{,}4698$; $q_F = -0{,}1566$) en valeur absolue plus faibles que celles trouvées par Unland et coll. par une méthode SCF [5] mais identiques à celles obtenues par ces mêmes auteurs par une méthode approchée où le moment dipolaire calculé est en accord avec l'expérience [6]. Comme ces auteurs nous trouvons que la liaison N—F n'a qu'un très faible caractère de liaison double. Les O. A. $2p$ de chaque atome de fluor, perpendiculaires à la liaison ont en effet des populations de 1,9670 et 1,9870.

$ONMe_3$ et ONF_3. — Par rapport à NMe_3 et NF_3, 0,44 et 0,35 électron ont respectivement été transférés du groupe amine vers l'oxygène; dans les deux composés l'azote a perdu environ 0,27 électron, chaque groupe méthyle dans $ONMe_3$ en a perdu 0,053 et chaque atome de fluor dans ONF_3 0,028.

TABLEAU II.

Populations électroniques comparées dans les liaisons O—N de $ONMe_3$ *et* ONF_3.

		O.	N.	O—N.
$ONMe_3$	O. M. a_1	2,5566	2,7836	0,3723
	O. M. e	3,8794	2,0945	0,0802
ONF_3	O. M. a_1	2,6676	2,4184	0,4643
	O. M. e	3,6850	1,8441	0,1688

On observe une grande différence dans les populations de recouvrement des liaisons O—N, respectivement 0,4525 et 0,6331. Par rapport à ce qu'elle est dans $ONMe_3$, la liaison O—N dans ONF_3 a un caractère de liaison partiellement double. On remarquera (tableau II) que les O. M. a_1 et e concourent également à l'accroissement de la population de recouvrement O—N entre $ONMe_3$ et ONF_3. De la sorte, dire que les liaisons O—N dans les deux composés se distinguent par le seul caractère π serait inexact. En terme de lien de valence, liaison σ et liaison π O—N sont plus fortes dans ONF_3 que dans $ONMe_3$.

Ces résultats sont obtenus en prenant les mêmes distances O—N dans les deux composés. En fait le caractère de liaison double de O—N dans ONF_3 entraîne probablement un raccourcissement de la liaison. Les intégrales de recouvrement $2p_\pi$, $2p_\pi$ seraient alors plus élevées que celles qui sont calculées et le caractère de liaison double serait encore accru.

Les résultats de cette étude théorique confirment, en ce qui concerne la liaison O—N, ceux obtenus par Fox et coll. [7] à partir de la spectroscopie infrarouge.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) O. KAHN, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(2) J. A. POPLE, D. P. SANTRY et G. A. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. S 129.
(3) L. C. CUSACHS et B. B. CUSACHS, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 1060.
(4) P. E. LÖWDIN, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 365.
(5) M. L. UNLAND, J. H. LETCHER et J. R. VAN WAZER, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 3214.
(6) M. L. UNLAND, T. H. DUNNING et J. R. VAN WAZER, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 3208.
(7) W. B. FOX, J. S. MEKENZIE, E. R. MC CARTHY, J. R. HOLMES, R. F. STAHL et R. JUURIK, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 2064.

(Laboratoire de Chimie de Coordination, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence des conditions de préparation du sulfate de zinc sur le mécanisme de sa sulfuration par le sulfure d'hydrogène.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Larpin** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Maurice Letort.

Les conditions de déshydratation du sulfate de zinc heptahydraté pour l'obtention du sulfate de zinc anhydre influent sur le stade initial de sa sulfuration par le sulfure d'hydrogène. La période d'accélération est d'autant plus longue que la quantité d'eau restant dans le réseau initial est plus importante. Pour chaque série d'expériences correspondant à des conditions initiales (déshydratation, dégazage) données, les familles de courbes $\xi = f(t)_{TP}$ et $d\xi/dt = v(\xi)_{TP}$ sont transformables par affinité.

Dans le cadre des travaux déjà effectués au laboratoire sur la sulfuration des sulfates et des halogénures métalliques [(1), (2), (3)], nous avons entrepris de comparer entre elles les lois cinétiques auxquelles obéissent différentes réactions de sulfuration et de préciser l'influence de certains facteurs tels que le mode de préparation des souches initiales, les gaz formés et les relations structurales entre les phases initiales et finales, sur les mécanismes réactionnels.

Nous indiquons ici les résultats relatifs à la sulfuration du sulfate de zinc obtenu anhydre par déshydratation des hydrates supérieurs.

Une première série d'expériences a été effectuée sur une souche de $ZnSO_4$ obtenu par déshydratation à l'air de l'heptahydrate, à 450°C pendant 24 h. Pour chaque expérience, un échantillon de cette souche est soumis à un dégazage *in situ* entre 250 et 300°C pendant 2 h, avant l'admission du sulfure d'hydrogène. Dans ces conditions, la transformation du sulfate de zinc en sulfure, mélange des deux formes αZnS hexagonal et βZnS cubique, est mesurable à partir de 250°C sous une pression de 20 Torr. On constate que la courbe d'avancement de la réaction à température et pression constantes présente une allure sigmoïde; la variation de l'aire spécifique est importante : on passe de $S = 1\ m^2/g$ pour le sulfate initial à $35\ m^2/g$ pour le sulfure obtenu. Il est possible de faire varier la position du point d'inflexion et la vitesse de sulfuration, en modifiant les conditions de déshydratation initiales (*fig.* 1), jusqu'à rendre pratiquement inexistante la période d'accélération, lorsque le traitement thermique préliminaire, effectué sous vide à une température de 300°C, est suffisamment long (24 h). Si le sulfate initial est soumis à un dégazage effectué dans des conditions parfaitement reproductibles (température, temps de dégazage), les courbes d'avancement de la réaction en fonction du temps $\xi = f(t)_{TP}$ obtenues à différentes températures pour une pression donnée, et à différentes pressions pour une température donnée, constituent deux familles de

courbes dans lesquelles l'une quelconque d'entre elles est la transformée de toute autre de la même famille par l'affinité de rapport $K_I^{I'}$ et $K'^{R'}_R$ parallèlement à l'axe des temps. Il est évidemment possible de transformer toute courbe I de la première famille en une courbe R' de la seconde famille par l'affinité de rapport $K''^{R'}_I$. L'énergie d'activation garde une valeur constante et égale à 12 ± 1 kcal.mole^{-1} tout le long de la transformation; la loi de pression est de la forme $d\xi/dt = a P^n (n = 0{,}5)$, caractéristique d'une réaction d'interface. D'autre part, si l'on représente pour chaque souche de sulfate initial les fonctions $d\xi/dt = \varphi(\xi)_{TP}$, les courbes

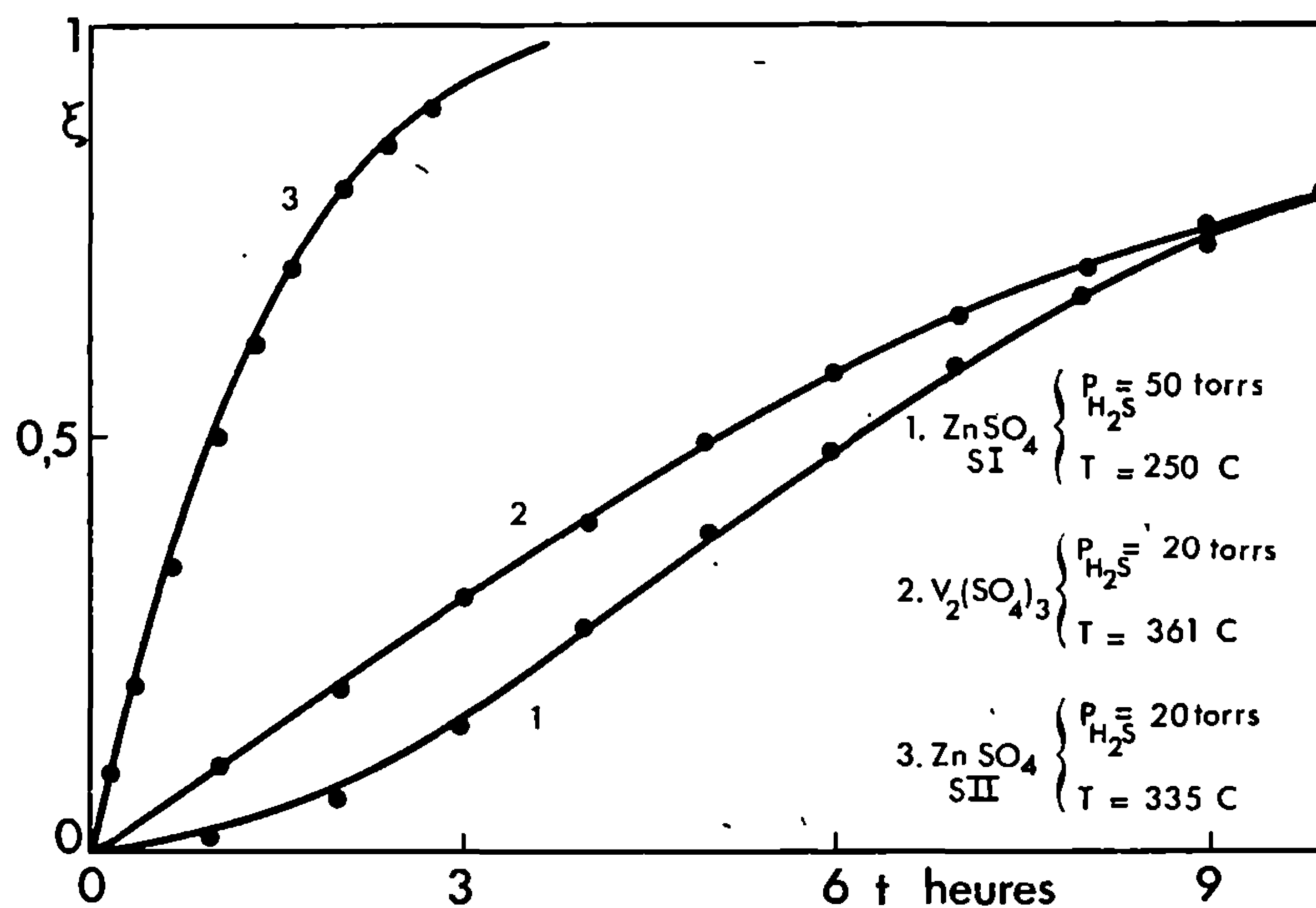


Fig. 1. — Sulfuration par H_2S des sulfates métalliques; courbes $\xi = f(t)_{TP}$.

obtenues dans les domaines de température et de pression étudiés, se déduisent les unes des autres par un rapport d'affinité parallèlement à l'axe des vitesses [(4), (5), (6)] (*fig.* 2).

Comme l'a montré P. Barret (7) ces courbes traduisent l'évolution de l'aire de l'interface du processus considéré. Puisque cette évolution est indépendante des facteurs d'action, on doit admettre que la germination est initialement instantanée et que seule la croissance intervient ou encore que les facteurs d'action influent identiquement (4) sur la vitesse de germination et la vitesse de croissance aux incertitudes expérimentales près.

La courbe $d\xi/dt = \varphi(\xi)_{TP}$ représente donc la variation à un facteur constant près sur l'axe des ordonnées de l'aire totale des interfaces solide initial-germes en cours de croissance, dans cet exemple d'une couche non protectrice. Il n'est plus possible, en revanche, de transformer par affinité

les courbes $\xi = f(t)_{TP}$ ou $d\xi/dt = v(\xi)_{TP}$ obtenues à partir d'échantillons de sulfate de zinc soumis à des traitements initiaux différents.

D'après une étude récente ([8]), la nature du sulfate de zinc obtenu dépend des conditions de déshydratation. Une partie de l'eau dite « mobile » est néanmoins difficile à éliminer totalement; cette eau joue un rôle fonda-

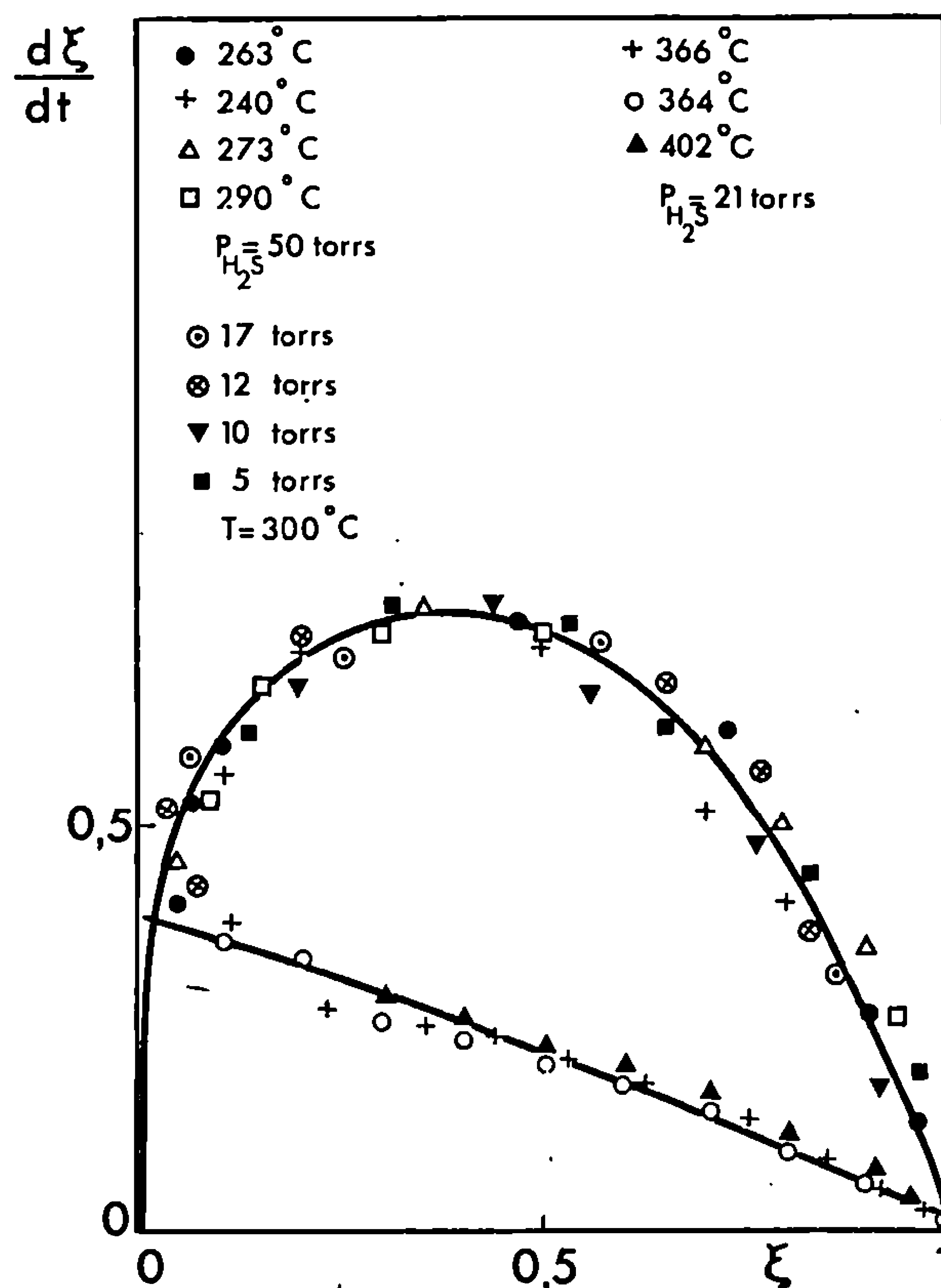


Fig. 2. — Courbes $\frac{d\xi}{dt} = v(\xi)_{TP}$

La courbe en « cloche » est relative au sulfate de zinc.
La droite est relative au sulfate de vanadium.

mental dans la recristallisation des phases anhydres et dans le processus de dégradation du sulfate de zinc. On doit donc penser que l'eau restante est responsable des modifications constatées dans l'allure des courbes $\xi = f(t)$. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer son action qu'une étude plus détaillée des conditions initiales de déshydratation devrait nous permettre de préciser. Néanmoins, seule l'eau incluse dans le réseau initial intervient ; nous avons vérifié en effet que les gaz formés, eau vapeur et gaz sulfureux, n'ont aucune influence sur la courbe d'avancement et cela pour des rapports de pression P_{H_2O}/P_{H_2S}, P_{SO_2}/P_{H_2S} compris entre 0,1 et 0,02 et 0,4 et 2 respectivement, le domaine étant situé entre 250 et 400°C.

Enfin l'influence de faibles quantités d'eau présentes dans le réseau du sulfate initial semble confirmée par les résultats obtenus lors de la sulfuration de sulfates préparés directement anhydres, en milieu non aqueux, tels que $V_2(SO_4)_3$, $PbSO_4$, $AgSO_4$, pour lesquels on n'observe aucune période d'induction dans la courbe d'avancement $\xi = f(t)$. La germination est dans tous les cas instantanée et le front réactionnel immédiatement constitué. *En résumé*, tout se passe comme si l'élimination des dernières traces d'eau accélérait la formation des germes jusqu'à la rendre quasi instantanée.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

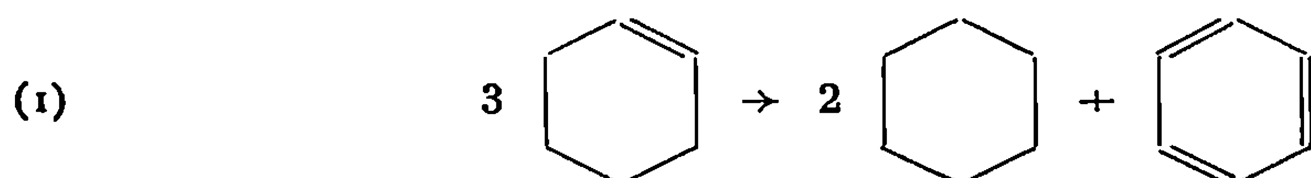
(1) J. C. Colson, *Thèse*, Dijon, 1966.
(2) G. Jeannin, D. Delafosse et D. Bertrandie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 454.
(3) P. Barret et D. Delafosse, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1970, p. 82.
(4) P. Barret, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 944.
(5) A. Pacault, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 383.
(6) P. Barret, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1277.
(7) P. Barret, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1917.
(8) J. M. Bregeault et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1061.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

CATALYSE ORGANIQUE. — *Dismutation du cyclohexène et dismutations croisées sur platine alumine.* Note (*) de M. **Raymond Maurel** et Mme **Ginette Leclercq**, transmise par M. Marcel Prettre.

La dismutation du cyclohexène en cyclohexane et benzène au contact du Pt-Al_2O_3 à 116°C est une réaction complexe où la déshydrogénation en benzène précède l'hydrogénation. Le bilan de la dismutation de mélanges de cyclohexènes substitués se traduit par des transferts d'hydrogène, l'une des oléfines s'hydrogénant davantage et se déshydrogénant moins que l'autre; et l'on peut rendre compte, qualitativement, du sens dans lequel se fait le transfert.

Nous avons étudié la dismutation — ou catalyse irréversible — du cyclohexène :

(1) 

qui se produit au contact des catalyseurs métalliques [(1), (2)] afin d'essayer de l'utiliser pour mesurer l'activité de ces catalyseurs.

Le catalyseur utilisé était un platine sur alumine à 0,1 % de métal, préparé par imprégnation de l'alumine « Péchiney » activée A (aire spécifique : 300 m²/g) en grains de 0,1 mm de diamètre, avec une solution d'acide chloroplatinique, puis réduction à 300°C. Les expériences ont été réalisées avec 1 g de ce catalyseur dilué par 9 g de support maintenu à 116°C dans un réacteur à flux où les hydrocarbures étaient injectées en continu à raison de 3,5 cm³/h. Les produits étaient recueillis en sortie et analysés par chromatographie toutes les 10 mn.

On définit le taux de transformation des oléfines τ_{O_i}, le taux de formation des saturés τ_{S_i} et des aromatiques τ_{A_i} de sorte que

$$0 < \tau_{O_i} < 1, \qquad \tau_{O_i} = \tau_{S_i} + \tau_{A_i} \qquad \text{et} \qquad \tau_{S_i} = 2\tau_{A_i}$$

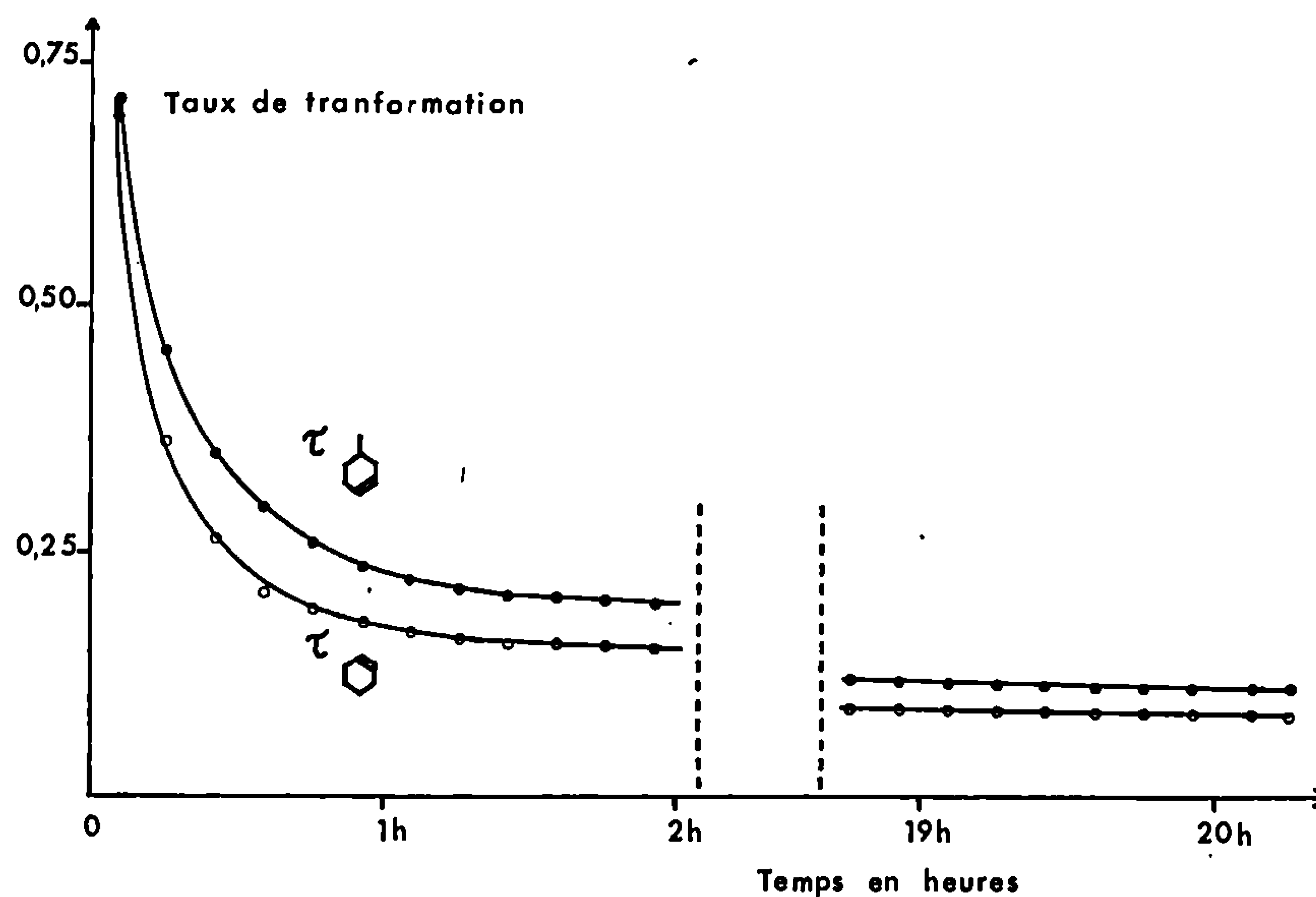
si la réaction suit rigoureusement l'équation (1).

Les indices $i = 1, 2, 3$ désignent respectivement les produits de dismutation du cyclohexène (O_1), du méthyl-1 cyclohexène (O_2) et du méthyl-4 cyclohexène (O_3).

Dans la dismutation du cyclohexène seul, le catalyseur s'encrasse rapidement au cours des premières heures, puis il évolue beaucoup plus lentement. On constate alors que la réaction ne suit pas exactement l'équation (1) puisque τ_{S_1}/τ_{A_1} est toujours inférieur à 2, la valeur exacte dépendant du taux de transformation global et de la pression partielle de l'hydrocarbure. On peut donc décrire l'opération comme une déshydrogénation primaire, l'hydrogène ainsi produit étant utilisé en grande partie, mais non totalement, pour hydrogéner du cyclohexène en cyclohexane. Ceci concorde avec les

résultats obtenus par Gryaznov [(3), (4)] avec le cyclohexène et le cyclohexadiène-1.3 sur platine et palladium.

Étant donnée l'évolution rapide du catalyseur il n'était pas possible de comparer la dismutation de cyclohexènes substitués à celle du cyclohexène dans des opérations séparées. Nous avons alors injecté les mélanges cyclohexène-méthyl-1 cyclohexène, respectivement à 48 et 52 % en moles (mélange 1) et cyclohexène-méthyl-4 cyclohexène à 51 et 49 % en moles (mélange 2).



Courbe $\tau = f$ (temps) pour la dismutation du mélange 2.
1 g de $Pt\text{-}Al_2O_3$ à 0,1 % + 9 g alumine.
Vitesse d'injection : 3,5 cm^3/h; température : 116°C.

Là encore l'encrassement est important (*fig.*) et il n'y a pas non plus de dismutation pure, sauf dans le cas du mélange 2.

Le tableau ci-dessous donne quelques résultats typiques.

TABLEAU.

	τ_{O_1}.	τ_{O_2}.	τ_{O_3}.	τ_{S_1}.	τ_{S_2} ou τ_{S_3}.	$\frac{\tau_{S_1}}{\tau_{A_1}}$.	$\frac{\tau_{S_2}}{\tau_{A_2}}$.	$\frac{\tau_{S_3}}{\tau_{A_3}}$.
Cyclohexène pO_1 = 0,25 atm...	0,147	–	–	0,088	–	1,48	–	–
	0,305	–	–	0,195	–	1,77	–	–
Mélange 1..................	0,59	0,11	–	0,39	0,061	2,05	1,2	–
	0,79	0,22	–	0,53	0,12	2,09	1,2	–
Mélange 2..................	0,157	–	0,206	0,096	0,147	1,54	–	2,54
	0,091	–	0,12	0,055	0,086	1,58	–	2,59

Dans tous les cas (excepté avec le mélange 2) il y a un excès d'aromatique par rapport à ce que donnerait une dismutation pure, ce qui peut s'inter-

préter de même en admettant que la réaction est une déshydrogénation suivie d'une hydrogénation.

En outre on constate que le méthyl-1 cyclohexène, oléfine trisubstituée se transforme globalement moins vite que le cyclohexène mais donne un rapport saturé-aromatique plus faible tandis que l'on observe l'inverse pour le méthyl-4 cyclohexène qui se transforme plus vite et donne un rapport saturé-aromatique plus élevé que le cyclohexène, et même supérieur à la valeur théorique de 2.

On peut interpréter qualitativement ces résultats en faisant appel uniquement à l'effet stérique du méthyle :

Pour le méthyl-1 cyclohexène par rapport au cyclohexène, le méthyle diminue l'adsorption, qui précède toute réaction, et la vitesse d'hydrogénation ([5]), mais une fois l'adsorption obtenue, il ne doit pas y avoir d'effet sur l'aromatisation qui fait intervenir uniquement les autres atomes du cycle. En conséquence, le méthyl-1 cyclohexène, moins adsorbé, disparaît moins vite que le cyclohexène mais dans son cas la déshydrogénation est moins ralentie que l'hydrogénation.

Pour le méthyl-4 cyclohexène, le méthyle a peu d'effet sur l'adsorption et l'hydrogénation par comparaison avec le cyclohexène puisque dans les deux cas la double liaison est bisubstituée. L'adsorption doit même être légèrement favorisée pour celui dont la masse moléculaire est la plus forte. Par contre, la déshydrogénation doit être ralentie par l'effet stérique du méthyle qui intervient alors. En conséquence, le méthyl-4 cyclohexène réagit globalement plus vite que le cyclohexène parce qu'il s'adsorbe plus fortement, mais il préfère s'hydrogéner.

En conclusion, la dismutation est une réaction complexe, mal adaptée aux mesures d'activité des catalyseurs métalliques et cela d'autant plus qu'elle s'accompagne d'un encrassement rapide et d'un fort dégagement de chaleur. L'étude de cette réaction et notamment de la dismutation compétitive nous a montré qu'il existait des transferts croisés et le sens de ces transferts s'explique bien en considérant que la réaction se produit par une adsorption unique suivie de l'une ou l'autre des deux réactions parallèles de déshydrogénation ou d'hydrogénation.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

([1]) N. A. Shcheglova et M. Ya. Kagan, *Chem. Abstr.*, 44, 1950, 916 *b*.
([2]) N. V. Borunova, J. E. Neimark, L. Kh. Freidlin, J. L. Popova et V. G. Il'in, *Chem. Abstr.*, 69, 1968, 51678 *j*.
([3]) V. M. Gryaznov, *Chem. Abstr.*, 59, 1963, 6233 *h*.
([4]) V. M. Gryaznov et V. D. Yagodovskii, *Chem. Abstr.*, 59 1963, 9368 *b*.
([5]) R. Maurel et J. Tellier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4650.

(*Groupe de Recherche sur la Catalyse organique, Faculté des Sciences, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86-Poitiers, Vienne.*)

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Sur des inflammations secondaires observées en amont du front de la flamme lors de sa propagation dans une enceinte fermée.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Leyer** et **Numa Manson**, présentée par M. Paul Laffitte.

Il est montré que des inflammations secondaires en amont du front des flammes de certains mélanges de propane avec l'oxygène et l'azote contenus dans une enceinte fermée, sont imputables à la présence de fines particules solides sur les parois de l'enceinte.

1. Des auto-inflammations du mélange frais ont été déjà maintes fois observées lors de la propagation des flammes en bombe [1]. Il a, en outre, été établi que les conditions dans lesquelles elles apparaissent sont celles favorisant le développement rapide de réactions préalables d'oxydation du mélange frais comme c'est souvent le cas lors du cognement (cliquetis) des moteurs alternatifs à combustion interne [*cf.* [2] par exemple]. Des observations, effectuées par nous, ont révélé que des inflammations secondaires en amont du front principal des flammes se propageant dans les mélanges $C_3H_8 + yO_2 + zN_2$, initialement sous la pression $p_i = 1$ atm, à la température $T_i = 293 \pm 2°K$ et contenus dans une enceinte fermée, peuvent également se produire à cause de la présence dans cette enceinte de fines particules solides, même lorsque les conditions d'auto-inflammation par développement de réactions préalables d'oxydation de ces mélanges, ne sont pas réalisées.

2. Nous avons effectué nos expériences dans une enceinte en acier (longueur $L = 10$ cm; section rectangulaire $4 \times 2{,}5$ cm²) munie de deux parois (10×4 cm²) en « plexiglas », la propagation de la flamme et le développement des inflammations secondaires étant suivis au moyen de la cinématographie en strioscopie et la pression p dans l'enceinte relevée à l'aide d'un capteur à quartz « Kistler » 701 A [*cf.* [3]]. L'inflammation était produite à 5 mm d'une des extrémités ($X = 0$) de l'enceinte par une étincelle (énergie nominale 0,4 J). Nous avons fait varier la composition du mélange ($3 < y < 7$ et $0 < z < 16$) et opéré successivement dans l'enceinte : *a.* parfaitement nettoyée entre chaque expérience; *b.* non nettoyée après une dizaine d'expériences effectuées dans le seul but d'en contaminer les parois; *c.* où, sur la paroi inférieure et à une distance $3 < X_p < 4$ cm de l'extrémité d'inflammation, avaient été au préalable déposées de fines particules; 1° de cuivre (dimension moyenne, $\bar{d} = 150$ à 250 µm); 2° de cuivre activé ($\bar{d} = 1$ à 10 µm); 3° d'alumine ($\bar{d} = 40$ à 50 µm); 4° de graphite ($\bar{d} = 30$ à 50 µm).

3. Les enregistrements photographiques tels que ceux des figures 1 et 2 ont montré que les inflammations secondaires se produisent, dans les mélanges $3{,}5 < y < 6{,}5$ et $6 < z < 10$, lorsque les parois de l'enceinte n'ont pas été nettoyées après plusieurs expériences consécutives ou lorsque

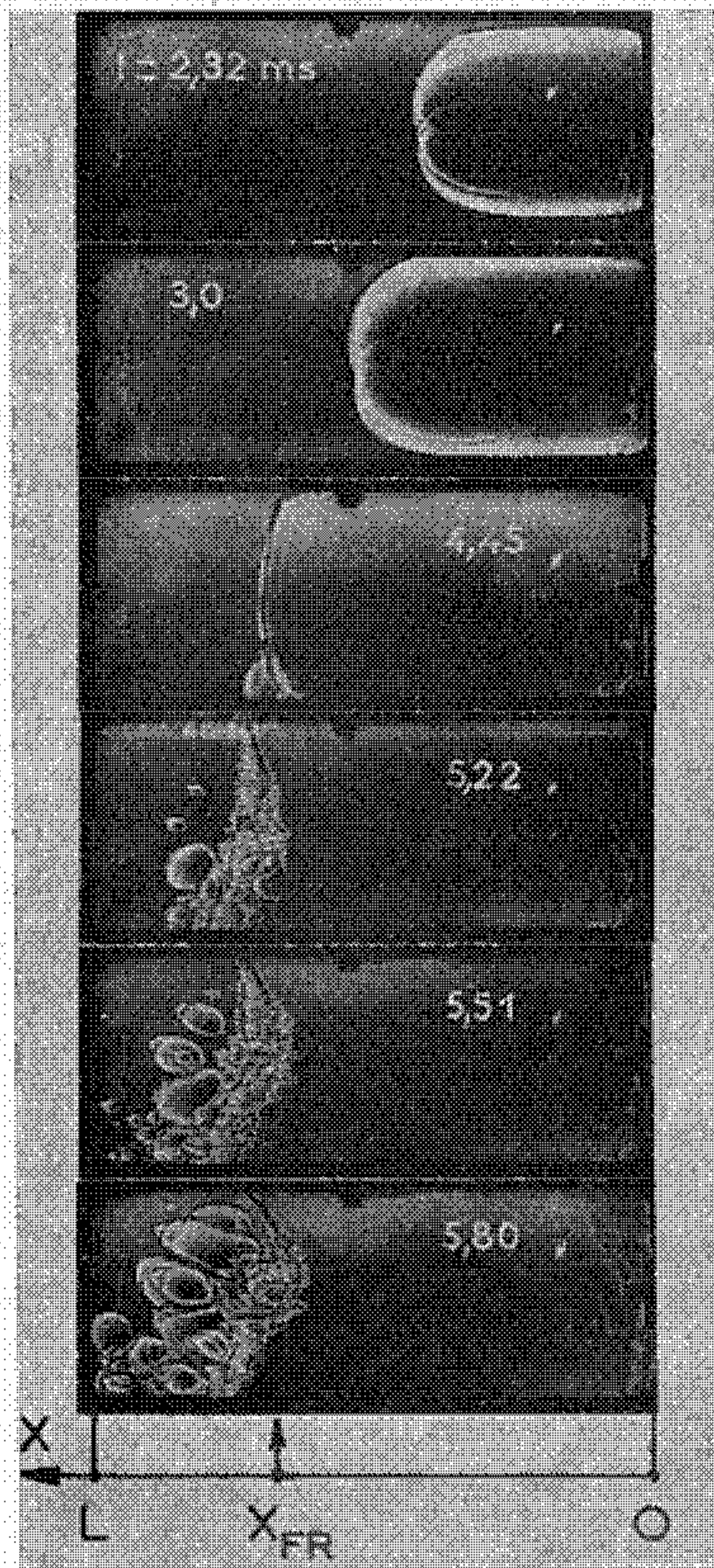


Fig. 1.

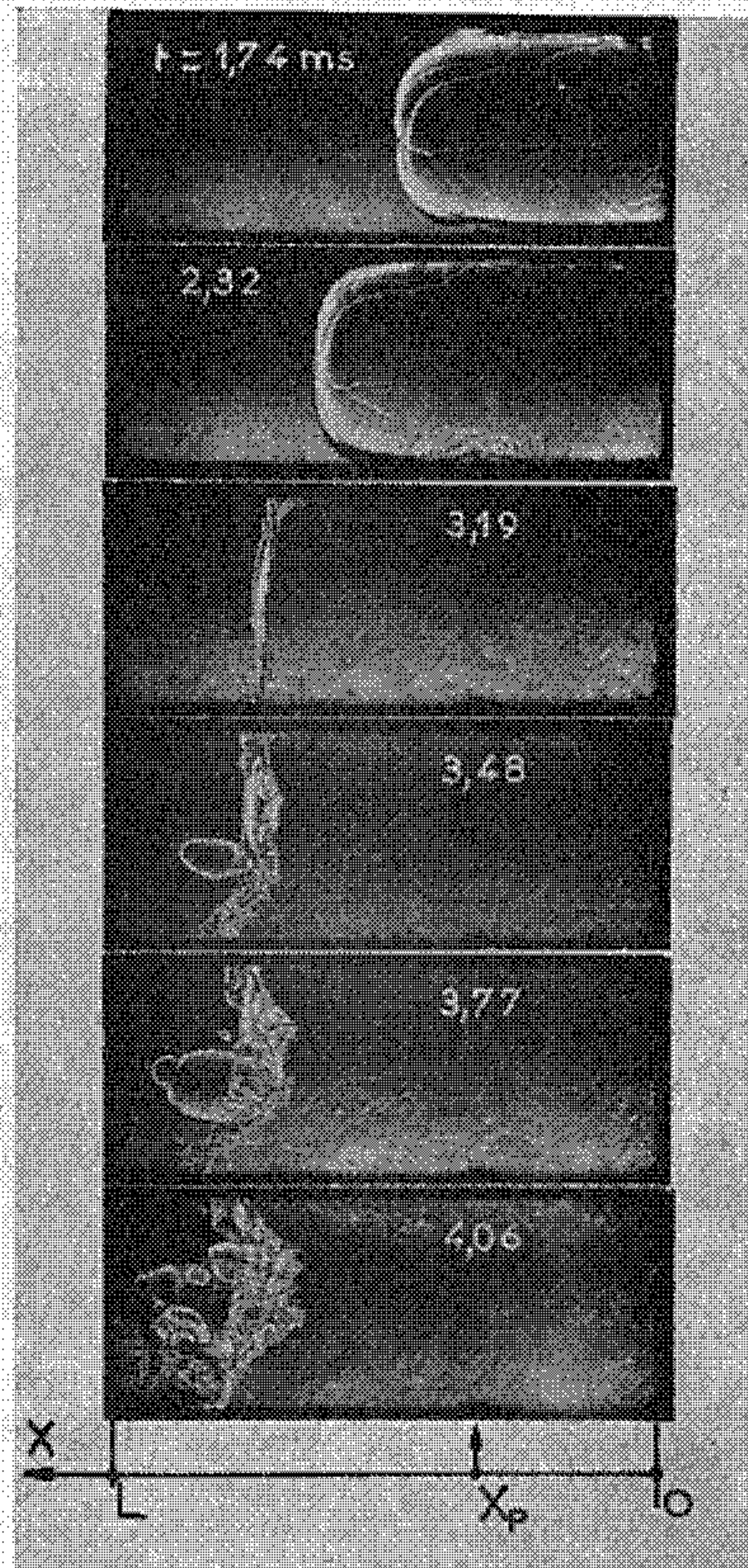


Fig. 2.

Fig. 1. — Développement des inflammations secondaires dans l'enceinte non nettoyée; $y = 6{,}25$, $z = 8$; l'instant initial $t = 0$ correspond à l'inflammation du mélange.

Fig. 2. — Développement des inflammations secondaires lorsque quelques particules de cuivre ($\bar{d} \simeq 200$ µm) ont été déposées (en X_p) sur la paroi inférieure; $y = 4{,}17$; $z = 6$.

des particules solides y ont été volontairement introduites. Les centres de ces inflammations sont plus spécialement nombreux lorsque ces particules ont une dimension $\bar{d} > 50$ µm environ. Lorsque cette dernière est réduite ($\bar{d} < 50$ µm), elles sont localisées immédiatement au contact du front principal. Enfin elles ne sont jamais observées lorsque l'enceinte est soigneusement nettoyée entre chaque expérience.

Par ailleurs, nous avons noté que les centres d'inflammation naissent 1 à 2 ms après que la flamme principale, accélérée fortement dans la phase initiale de sa propagation (dont la durée totale varie de 6 à 16 ms lorsque $6 < z < 10$ et $y \simeq 5$), subit un ralentissement brusque en atteignant les parois latérales de l'enceinte [3] à l'abscisse $X_{FR} \simeq (7 \pm 0{,}5)$ cm pour garder ensuite une célérité moyenne $\overline{D}_F$ quasi constante. La pression p_R qui règne alors dans l'enceinte est toujours comprise entre 3,5 et 6 atm et la température moyenne T_R des gaz frais supposés être comprimés

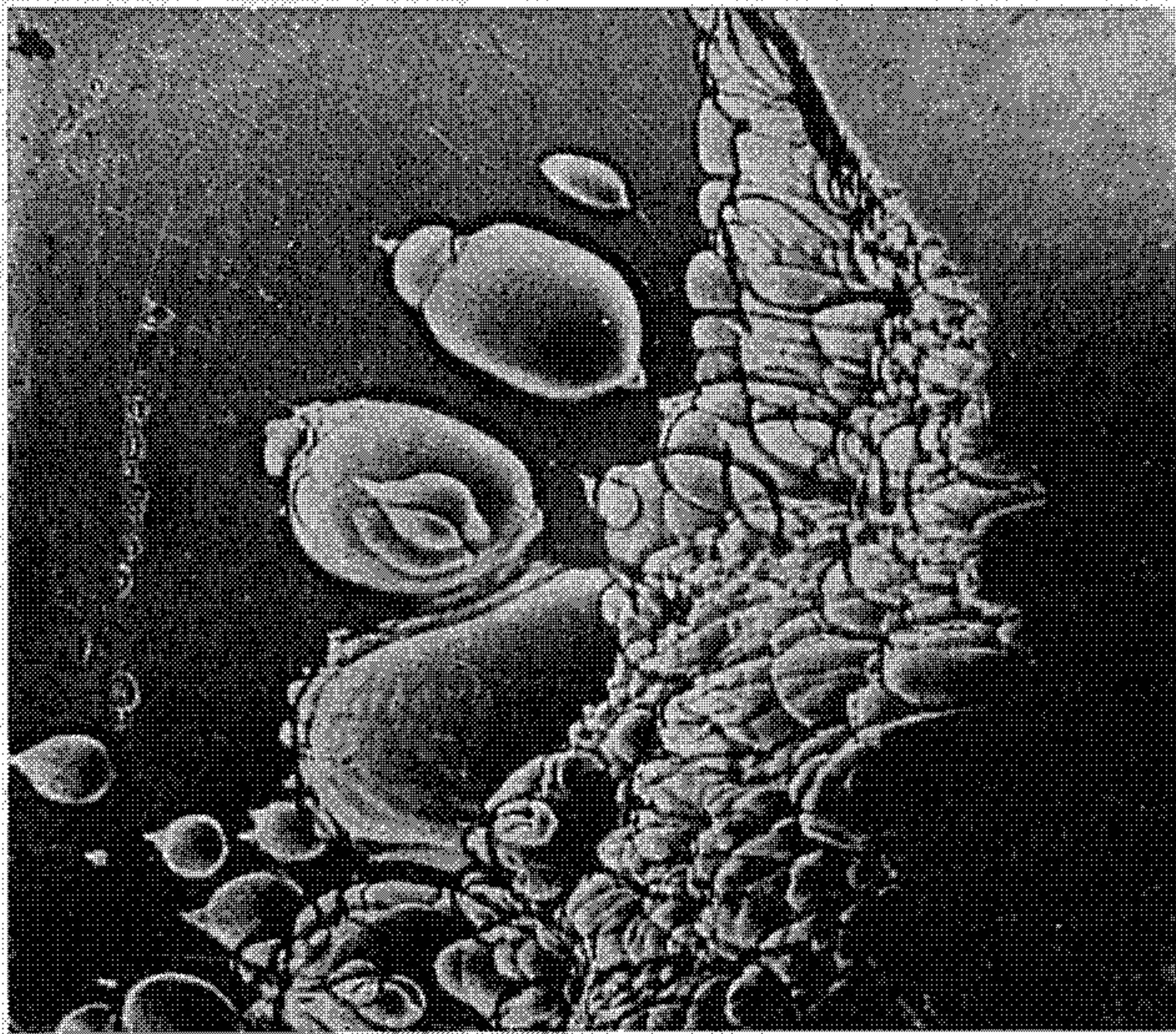


Fig. 3. — Vue agrandie du développement des flammes secondaires dans le sillage des particules solides.

isentropiquement ($\gamma = 1{,}36$) de p_i à p_R ne dépasse pas 475°K, c'est-à-dire est encore très inférieure à celle qui correspondrait à l'auto-inflammation de ces gaz [*cf.* par exemple [4]].

Enfin un examen détaillé des agrandissements des enregistrements strioscopiques (*fig.* 3) révèle que les flammes secondaires se développent dans le sillage (nettement apparent sur les strioscopies originales) de chacune des particules solides. La vitesse de ces dernières, estimée en suivant la progression de la tête d'une inflammation, a été trouvée le plus souvent comprise entre 5 et 13 m/s.

4. L'ensemble de ces observations permet d'expliquer comme suit le mécanisme des inflammations secondaires : chacune des particules, arrachée à la paroi pendant la période initiale de la propagation (au cours de laquelle la flamme principale acquiert sa célérité maximale qui est

$15 < D_F < 37$ m/s lorsque $10 > z > 6$ et $y \simeq 4,2$) est entraînée par l'écoulement des gaz brûlés. Elle s'y échauffe puis, du fait de son inertie, est projetée en avant du front principal après que celui-ci ait subi, en atteignant les parois latérales, une forte décélération dont la valeur moyenne Γ est telle que $5.10^3 < \Gamma < 6.10^4$ ms^{-2} pour $10 > z > 6$ (3). Le fait que le sillage de la particule soit nettement apparent sur les strioscopies indique que sa température est sensiblement plus élevée que celle des gaz frais ($T_R \simeq 475°K$) et explique qu'en son voisinage les conditions d'inflammation peuvent être atteintes alors qu'elles ne le sont pas ailleurs.

Ce mécanisme du développement des inflammations secondaires explique également pourquoi ces dernières ne se produisent pas dans les mélanges peu dilués ($z < 6$) et fortement dilués ($z > 10$) par l'azote : pour $z < 6$ la célérité moyenne $\overline{D}_F$ de la flamme, après son ralentissement, est toujours plus grande ($\overline{D}_F > 15$ m/s pour $z < 6$) que la vitesse observée (5 à 13 m/s) des particules solides; pour $z > 10$ la décélération de la flamme diminue rapidement et devient insuffisante pour assurer la projection des particules et, par conséquent, la naissance des flammes secondaires. L'effet de projection disparaît également lorsque la dimension $\overline{d}$ est de l'ordre de quelques microns car les particules solides sont alors capables de suivre les variations rapides de la vitesse des gaz dans l'enceinte.

Notons que les phénomènes que nous avons observés en bombe sont à rapprocher de ceux de la combustion anormale parfois constatée dans les moteurs alternatifs à combustion interne lorsque la présence de résidus solides à la paroi des chambres de combustion favorise le développement d'inflammations multiples [*cf.* (5)].

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) A. C. EGERTON et coll., *Some observations by schlieren technique of the propagation of flames in closed vessel* (*4th Symp. Int. on Comb.*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1953 p. 396.)

(2) A. S. SOKOLIK, *Self Ignition, Flame and Detonations of gases*, I. P. S. T., Jérusalem, 1963, chap. 7.

(3) J. C. LEYER, *Contribution à l'étude de la naissance et du développement des régimes vibratoires de combustion* (*Thèse Doctorat*, Poitiers, 1970, AO-C. N. R. S. n° 1242).

(4) B. LEWIS et G. VON ELBE, *Combustion, Flame and Explosion of gases*, Academic Press, New York, 1961, p. 130, 157 et 178.

(5) B. M. STURGIS, *Abnormal combustion problems in gazoline engines*, S. A. E. Preprint 293 A, 1961.

(*Laboratoire d'Énergétique,*
E. R. A. n° 18,
E. N. S. M. A.,
rue Guillaume-VII, 86-*Poitiers*,
Vienne.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de l'ionisation du sodium en milieu hydroxydes alcalins fondus.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay, Louis Lacourcelle** et **Jean Royon**, présentée par M. Georges Champetier.

La réalisation et l'étude des caractéristiques électrochimiques d'une électrode de sodium en milieu hydroxydes alcalins fondus dans un domaine de température de 200 à 330°C, présentées dans cette Note, constituent une contribution à la recherche générale sur une pile sodium-eau, utilisant le sodium comme combustible.

L'étude de la cinétique d'ionisation du sodium a permis de trouver un coefficient de transfert expérimental $\beta = 0{,}35 \pm 0{,}05$ et une énergie d'activation égale à $6\,800 \pm 400$ cal/mole.

L'utilisation du sodium comme combustible dans une pile est dès l'abord très tentant en raison de l'électropositivité marquée de ce métal, qui interdit toutefois l'emploi de milieux aqueux. Aussi nous avons été amenés à étudier les performances d'une électrode de sodium fonctionnant en anode dans un milieu d'hydroxydes alcalins fondus.

La cellule d'électrolyse en alumine frittée est placée au fond d'un récipient cylindrique en verre « pyrex » qui permet :

— un positionnement déterminé des électrodes avec interchangeabilité très souple de celles-ci;

— une étanchéité assurant une atmosphère déterminée et reproductible.

La partie cylindrique de la cellule pénètre dans l'enceinte d'un four dont le maintien de la température, en régime établi et non perturbé est assuré avec une précision supérieure à 1°C, la variation maximale étant de 0,5°C entre 180 et 450°C.

Après étude d'un milieu composé uniquement d'hydroxyde de sodium fondu (F 321°C) notre choix s'est fixé sur un mélange composé d'hydroxydes de sodium et de potassium fondus qui présente un minimum du liquidus à 185°C pour 38,7 moles % de potasse (1).

Ce mélange soude-potasse s'impose quant à son utilisation en raison de son bas point de fusion. Toutefois en raison de la nature de l'électrode de comparaison que nous avons été amenés à réaliser et dont la constitution a déjà été exposée (2), la déshydratation de ce milieu ne peut être effectuée par chauffage au-dessus de 455°C.

Une incorporation de sodium métallique au bain fondu éliminera les dernières traces d'eau, cette déshydratation est suivie grâce aux courbes courant-tension sur électrode d'argent, la première vague de réduction obtenue dans un milieu hydraté est celle de l'eau (3).

L'élaboration de l'électrode de sodium est assurée de façon à éviter toute oxydation du sodium et en tenant compte de ce que la densité de ce métal est très inférieure à celle des hydroxydes alcalins fondus. On fond du sodium à 120°C à l'abri de l'air, le métal liquide prélevé au sein de la masse fondue est injecté ensuite dans une gaine en alumine frittée (Al 23 « Degussit ») dont la surface est balayée par un puissant courant d'azote.

Après solidification sous atmosphère inerte, cette électrode est transférée rapidement dans la cellule d'étude.

Son potentiel dans le milieu ne se stabilise pas rapidement.

Comme nous pensons avoir minimisé l'action directe de l'air, nous avons envisagé une réactivité du métal vis-à-vis des hydroxydes alcalins fondus.

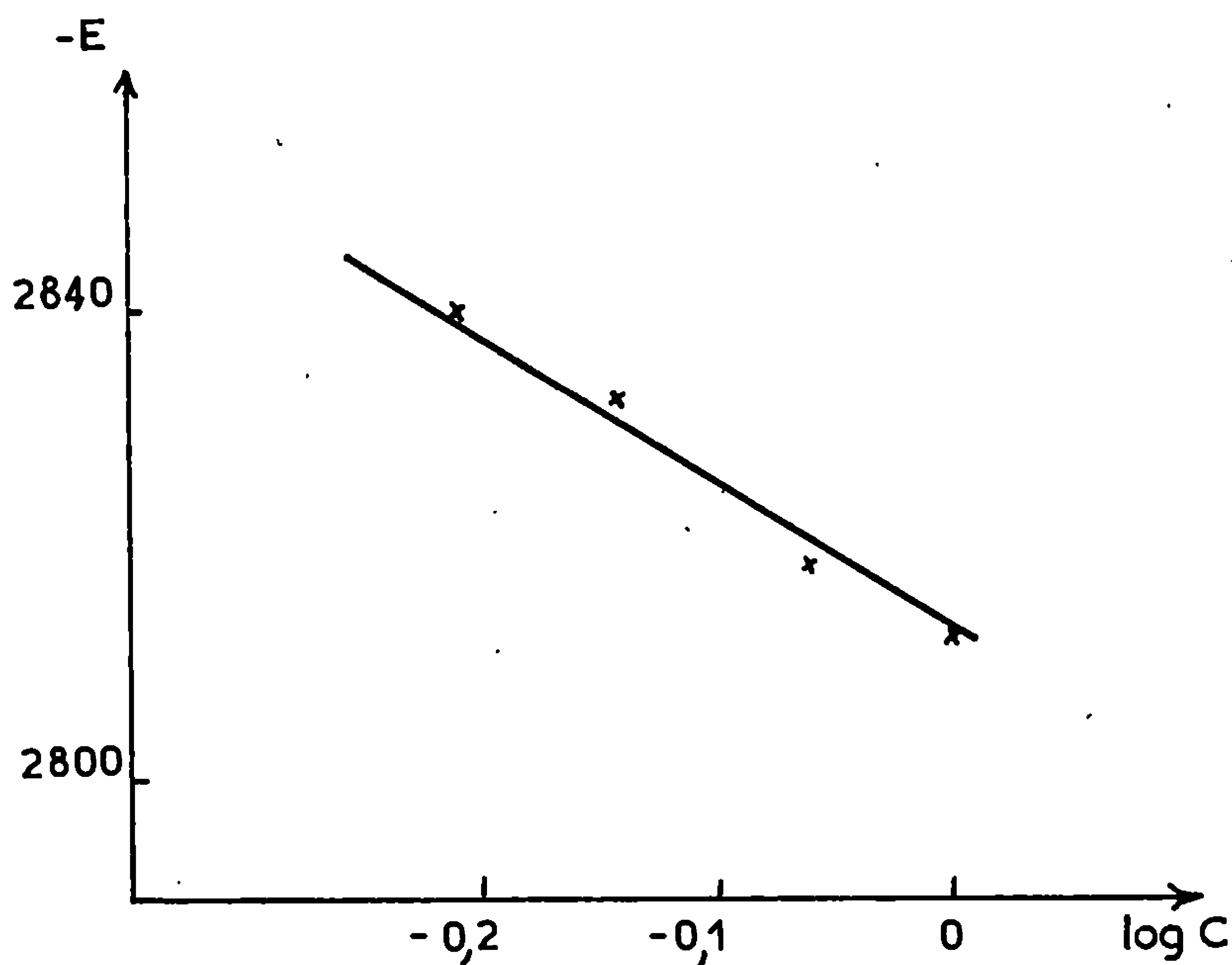
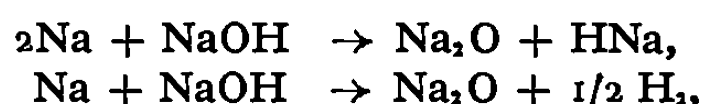


Fig. 1. — La pente de la droite est théorique, les points sont expérimentaux.

En effet, certains auteurs (4) indiquent la formation de protoxyde et d'hydrure de métal lorsque du sodium se trouve en présence de soude, suivant les réactions



$$2Na + NaOH \rightarrow Na_2O + HNa,$$
$$Na + NaOH \rightarrow Na_2O + 1/2\ H_2,$$

la masse prenant alors une coloration bleue.

Étant donné que nous avons observé cette coloration, nous pensons que ces réactions s'effectuent d'une manière non négligeable et perturbent ainsi le potentiel.

Ce phénomène a une influence prépondérante sur les densités de courant admissibles par l'électrode ; en effet, sur une électrode de sodium non oxydée, c'est-à-dire après immersion, on peut atteindre des densités de courant de l'ordre de 1 A/cm² pour une surtension de 300 mV. Au contraire, après oxydation, l'intensité diminue considérablement.

Nous avons tout d'abord vérifié que le système oxydoréducteur est bien : $Na \rightleftharpoons Na^+ + e$, pour cela nous avons fait varier à température déterminée (330°C) la concentration en ions Na^+ dans le bain fondu.

Sur la figure 1, nous avons représenté la variation du potentiel d'équilibre en fonction de la concentration de Na^+ exprimée en fraction molaire. On voit que la loi de Nernst est correctement vérifiée.

Nous avons alors étudié la cinétique de la réaction d'ionisation du sodium par une méthode potentiocinétique lente (vitesse de balayage: 10 mV. mn^{-1}).

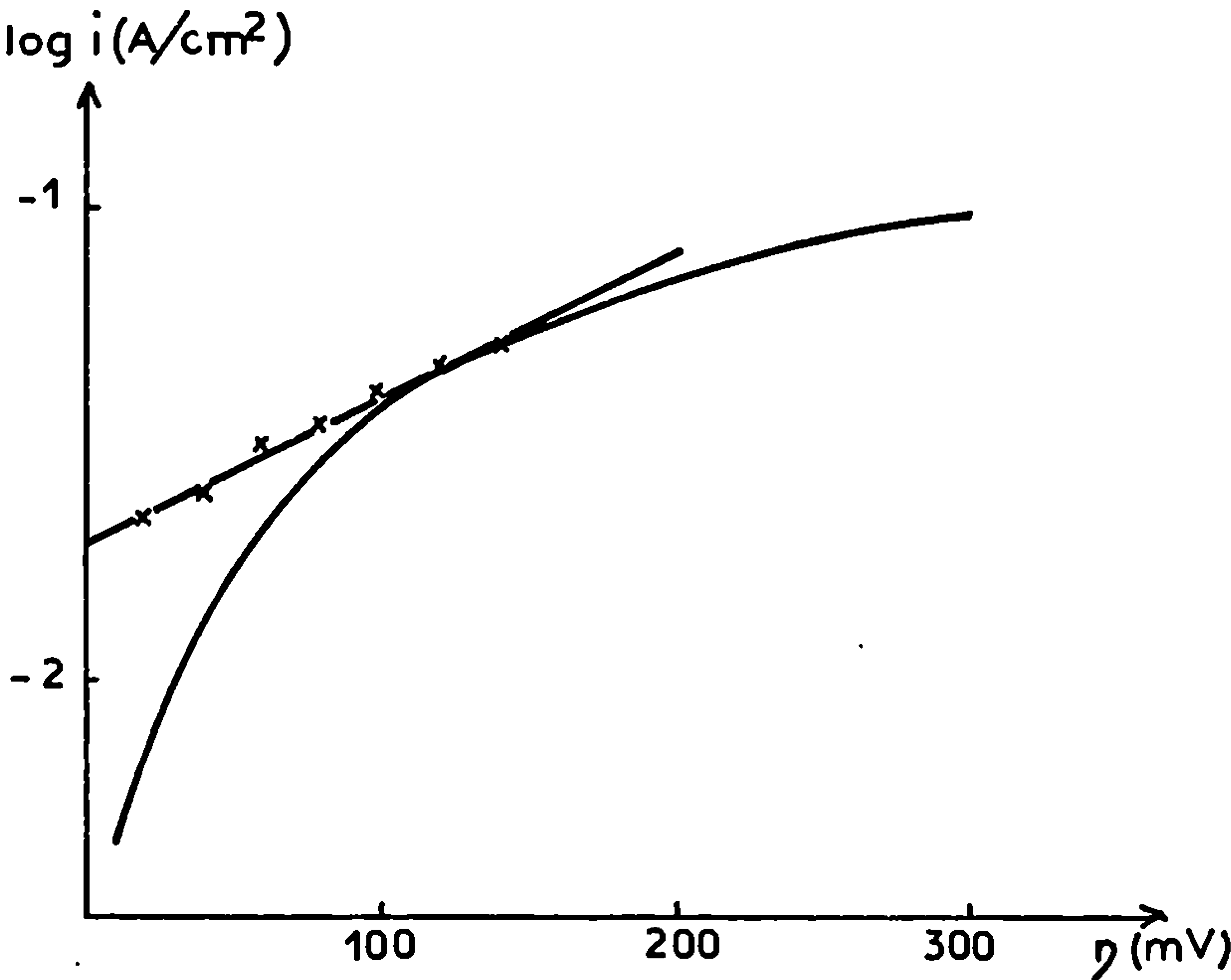


Fig. 2.
T = 263°C; I_0 = 20 mA.

La transformée semi-logarithmique $\log(I) = f(\eta)$ ne présente pas de partie rectiligne suffisamment définie pour permettre le calcul direct du coefficient de transfert et du courant d'échange dans les conditions de l'expérience. Toutefois la correction de réaction inverse ([5]) effectuée par itération à partir des amorces de droite permet de corriger les courbes expérimentales et on obtient ainsi (*fig.* 2) des courbes utilisables à partir desquelles on peut calculer le coefficient de transfert et le courant d'échange.

Les valeurs obtenues sont alors les suivantes :

T(°C).	Coefficient de transfert β.	Courant d'échange I_0 (mA/cm²).
217	0,39	11,5
232	0,40	13,5
243	0,33	16,5
263	0,32	20
276	0,35	23
293	0,39	28
314	0,35	37

Grâce aux valeurs obtenues précédemment la relation $\log I_0 = f(1/T)$ est linéaire et la valeur de l'énergie d'activation est égale à 6 800 cal/mole.

Ainsi, les caractéristiques d'une électrode de sodium dans un eutectique soude-potasse sont les suivantes :

Coefficient de transfert d'ionisation.............	0,35 ± 0,05
Énergie d'activation d'ionisation..............	6 800 ± 400 cal/mole

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) G. V. Hevesy, *Z. Phys. Chem.*, 73, 1910, p. 667.
(2) M. Bonnemay, L. Lacourcelle et J. Royon, *Electrochimica Acta*, 14, 1969, p. 1061-1068.
(3) J. Goret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1074.
(4) P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, II (1), Masson, Paris, 1966, p. 227.
(5) E. Lewartowicz, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1952.

(*Laboratoire d'Électrochimie du C.N.A.M.*, 292, *rue Saint-Martin*, 75-*Paris*, 3e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Domaine d'électroactivité à diverses électrodes dans la cryolithe fondue.* Note (*) de Mme **Janine Badoz-Lambling** et M. **Jean-Paul Saget**, transmise par M. Georges Champetier.

A partir des courbes voltampérométriques classiques obtenues à une électrode de platine, de carbone vitreux, de graphite, de cuivre et de nickel, nous avons déterminé les domaines d'électroactivité des bains de « cryolithe + alumine » contenus dans des cellules en alumine et en nitrure de bore. Dans ce dernier cas, les impuretés électroactives limitent considérablement le domaine.

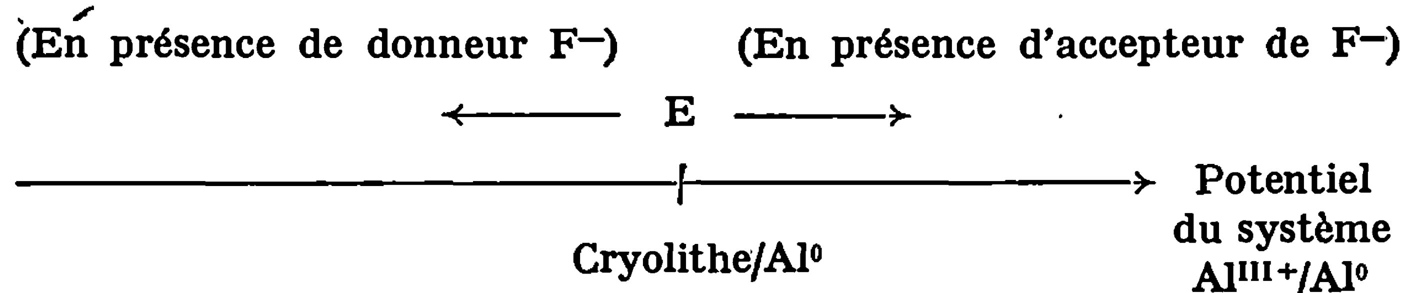
De nos jours, les bains de fluorures fondus sont très utilisés en électrométallurgie mais aussi dans certains domaines de l'industrie nucléaire. Les températures de fusion élevées de ces milieux hautement corrosifs imposent une technologie particulière.

A l'aide d'un montage à trois électrodes (référence, auxiliaire, travail) nous avons étudié le comportement électrochimique de la cryolithe à diverses électrodes.

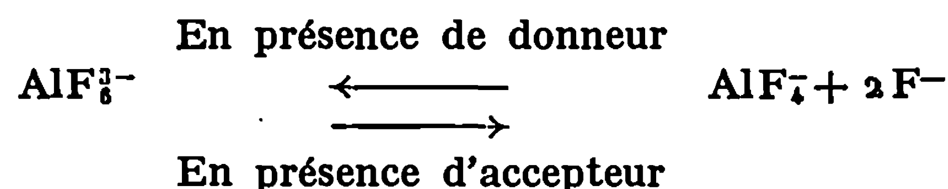
Choix de l'électrode de comparaison. — La littérature décrit un certain nombre d'électrodes de comparaison dans les sels fondus [(1), (2)], mais leur domaine d'utilisation reste très limité. Nous avons retenu, après plusieurs essais, le système Al^{III+}/Al^{0} déjà envisagé par Piontelli (3). (Nous désignons par Al^{III+} l'aluminium trivalent solvaté.)

Le potentiel de ce système réversible est reproductible et stable pendant plusieurs jours dans la mesure où la composition du bain en contact avec le métal fondu ne varie pas; ce qui est obtenu en utilisant un compartiment séparé.

Par contre, nous avons remarqué que le potentiel du système Al^{III+}/Al^{0} varie de façon sensible en fonction de la composition du bain en contact avec l'aluminium fondu. Cette variation est de sens opposé selon que l'on ajoute un donneur de fluorure (NaF) ou un accepteur de fluorure (AlF_3).



Ce comportement était d'ailleurs prévisible en considérant le déplacement de l'équilibre de dissociation de la cryolithe sous l'influence de donneurs ou d'accepteurs de fluorures :



et en tenant compte que l'ion Al^{III+} de AlF_4^- est plus facile à réduire que l'ion Al^{III+} de AlF_6^{3-}, parce que moins complexé.

Il est, d'autre part, intéressant de noter que, dans le système Al^{III+}/Al^0, l'addition d'alumine à la cryolithe fondue conduit à un déplacement de même sens que celui observé lors des ajouts de fluorure d'aluminium. L'alumine se comporte donc comme un accepteur de fluorure; ce qui tend à confirmer l'existence en solution d'ions complexes du type $Al_xO_y.F_z^{n-}$ déjà signalés par de nombreux auteurs ([4]).

DOMAINE D'ÉLECTROACTIVITÉ. — Dans des conditions identiques de pression, température et composition du bain, les courbes voltampérométriques sont caractéristiques de la nature de l'électrode utilisée. Pour nous affranchir des courants résiduels très importants à cette température (1027°C), nous avons relevé, comme limite du domaine d'électroactivité, les valeurs du potentiel de l'électrode pour une densité de courant (anodique et cathodique) de 0,06 A/cm².

TABLEAU.

	Cellule en nitrure de bore.		Cellule en alumine.
Bain	Cryolithe (+ 0,3 % Al_2O_3).	Cryolithe (+ 14 % Al_2O_3).	Cryolithe (+ 14 % Al_2O_3).
Électrodes.			
Platine	1,66 V	2,05 V	2,3 V
Carbone vitreux	1,23	1,42	1,47
Graphite	1,2	1,3	1,3
Cuivre	1,45	—	1,9
Nickel	1,2	—	1,2

L'examen de ce tableau montre que, pour une même électrode, le domaine d'électroactivité obtenu dans une cellule en alumine est supérieur, dans tous les cas, à celui obtenu dans une cellule en nitrure de bore. Cela est d'autant plus étonnant que la forte concentration d'ions oxydes dans le cas de la cellule en alumine doit tendre à réduire les domaines d'électroactivité.

En fait, l'expérience a prouvé qu'il y a « pollution » du bain par le nitrure de bore de la cellule. La concentration des impuretés électroactives ainsi introduites est fonction de la teneur initiale du bain en alumine et du « vieillissement » du creuset.

En général, la limitation anodique (ou son extrapolation à courant nul), concorde de façon satisfaisante avec les valeurs des potentiels thermodynamiques calculées à partir des données de la littérature. Par contre, dans la région cathodique, le potentiel correspondant au dépôt de l'aluminium n'est atteint que pour de très fortes densités de courant. Les courants, non négligeables, précédant ce dépôt, sont imputables à des

réactions chimiques à l'électrode (formation de carbure d'aluminium) ou à des réactions de formation d'alliages (avec l'aluminium ou le sodium). La voltammétrie cyclique et les électrolyses à potentiel contrôlé suivies de redissolutions anodiques confirment l'existence de telles réactions.

Parallèlement à ces travaux, nous avons entrepris au laboratoire l'étude des bains de fluorure de sodium fondu.

Le tracé des courbes intensité-potentiel obtenu à l'aide du même dispositif expérimental et de l'électrode de comparaison du type $Al^{III+}10^{-1}$ M dans NaF/Al^0 révèle la présence de courants résiduels beaucoup plus importants que ceux observés dans les bains cryolithiques. La purification préalable du produit doit permettre l'obtention de courbes correctes. Dans ce milieu, nous avons également étudié la stabilité d'une électrode du type Na^{I+}/Na^0.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) J. G. Ives et J. Janz, *Reference Electrodes, Theory and Practice*, Academic Press, New-York, 1961.

(2) A. F. Alabyshev, M. F. Lantratov et A. G. Morachevskii, *Reference Electrodes for Fused Salts*, The Sigma press Publishers, 1966.

(3) R. Piontelli, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 79, 1960, p. 1025.

(4) E. Grojtheim, J. L. Holm, C. Krohn et K. Matiasovsky, *Svensk. Kemish Tidskrift*, 78, 1966, p. 10; *cf.* réf. (9), (10), (12), (14), (15), (7), (19), (3).

(Mme J. B.-L. :
Laboratoire de Chimie analytique,
École Supérieure de Physique
et Chimie,
10, *rue Vauquelin,*
75-*Paris,* 5e;
J.-P. S. : *Compagnie Pechiney.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence du tartrate double de sodium et de potassium sur la croissance des dépôts électrolytiques d'argent obtenus à partir d'une solution aqueuse de nitrate.* Note (*) de MM. **Michel Froment, Georges Maurin, Jean Vereecken** et **Robert Wiart**, présentée par M. Jean Wyart.

Grâce à des observations microscopiques *in situ*, on montre que le tartrate double de sodium et potassium, introduit dans un électrolyte à base de nitrate, supprime la croissance dendritique et permet d'obtenir des dépôts d'argent cohérents. Le pouvoir inhibiteur de cette substance est également mis en évidence à partir du relevé des courbes de polarisation.

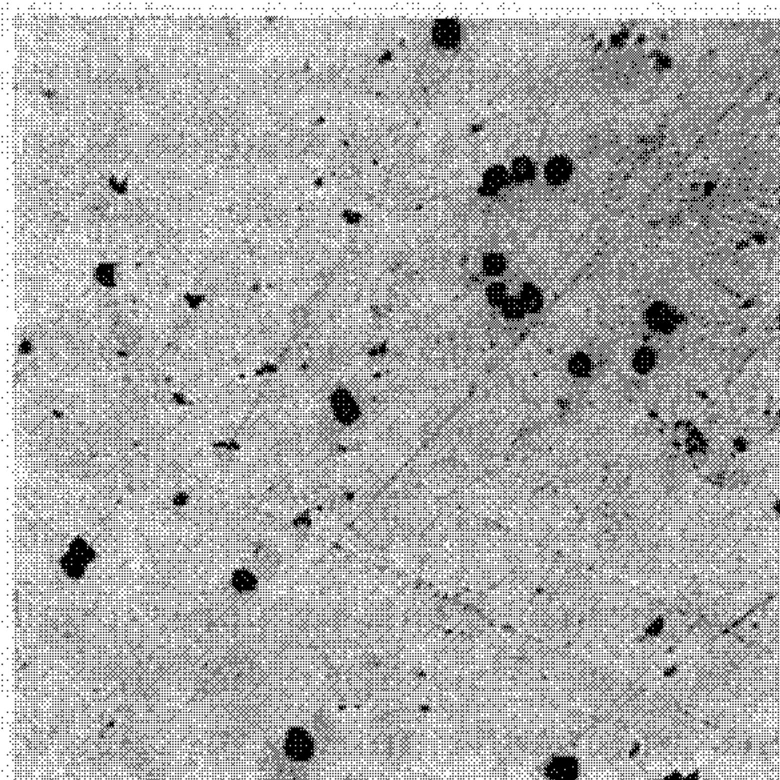
Il est bien connu que les dépôts électrolytiques d'argent, préparés à partir d'une solution aqueuse de nitrate, n'ont pas une structure cohérente mais sont formés de cristallites qui croissent indépendamment les uns des autres, et qui tendent à former des excroissances dendritiques [(1), (2)]. L'évolution rapide et imprévisible de la surface effective du métal déposé interdit toute mesure de la densité de courant réelle et corrélativement toute étude cinétique de la décharge cathodique. Pourtant, l'utilisation d'une solution de nitrate d'argent présente un intérêt théorique certain, en raison de la relative simplicité des réactions cathodiques mises en jeu. C'est pourquoi, divers chercheurs ont étudié la possibilité d'introduire dans l'électrolyte des substances organiques susceptibles d'inhiber la croissance dendritique et de conduire à la formation de dépôts cohérents [(3), (4), (5)]. Toutefois l'efficacité des nombreuses substances étudiées jusqu'à ce jour ne semble pas totale ou n'a pu vraiment être démontrée par suite d'une connaissance insuffisante de l'état de surface et de la structure des dépôts d'argent.

Le but de cette Note est de montrer que le tartrate double de sodium et de potassium (sel de Seignette) ajouté en faible quantité à une solution de nitrate, permet d'obtenir des dépôts d'argent cohérents et exempts de dendrite.

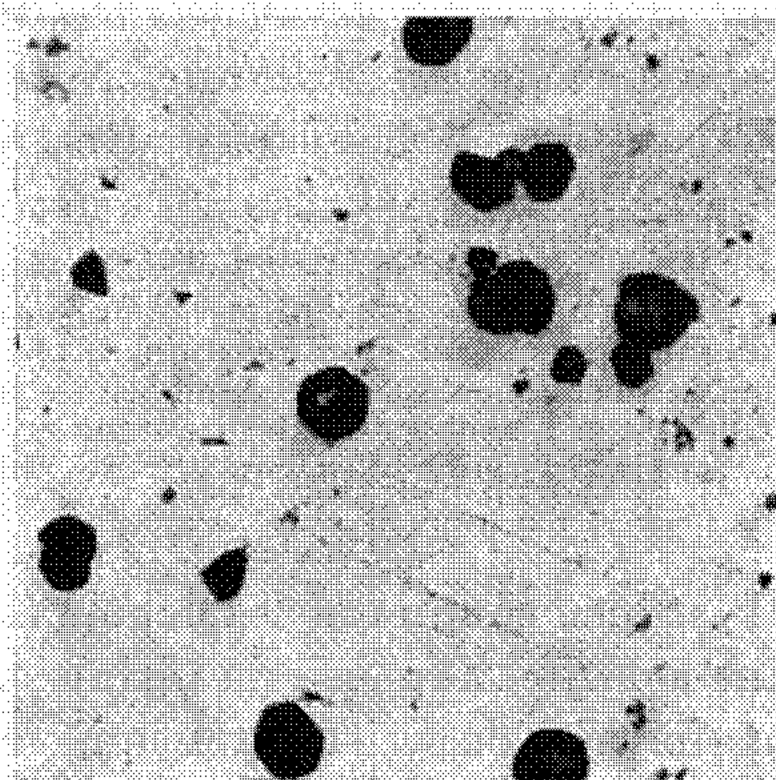
Nous avons effectué des observations *in situ* de l'évolution de la croissance des germes d'argent sur une cathode en argent massif au moyen d'un microscope optique spécialement adapté à ce type d'étude (6). L'objectif est immergé dans l'électrolyte, solution aqueuse contenant, par litre, 100 g de nitrate d'argent et 2,7 g d'acide nitrique.

En absence de tartrate double, dès les premiers instants de l'électrolyse, il se forme un nombre limité de germes isolés sur la cathode (*fig.* 1 *a*). Par la suite, le nombre de germes n'est plus modifié, on observe uniquement leur croissance tridimensionnelle, éventuellement leur coalescence (*fig.* 1 *b*). Une étude plus détaillée de leur faciès est menée actuellement au moyen

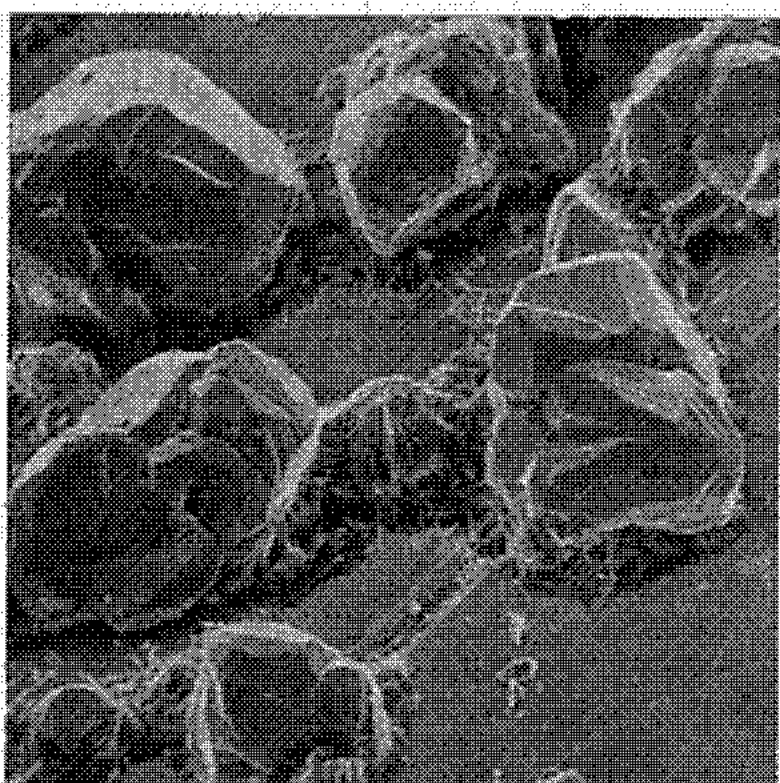
de la microscopie électronique à balayage (*fig.* 1 *c*). Les cristallites ont des vitesses de croissance très inégales; par suite, certains d'entre eux évoluent rapidement pour donner naissance à des dendrites de formes variées (*fig.* 1 *d*).



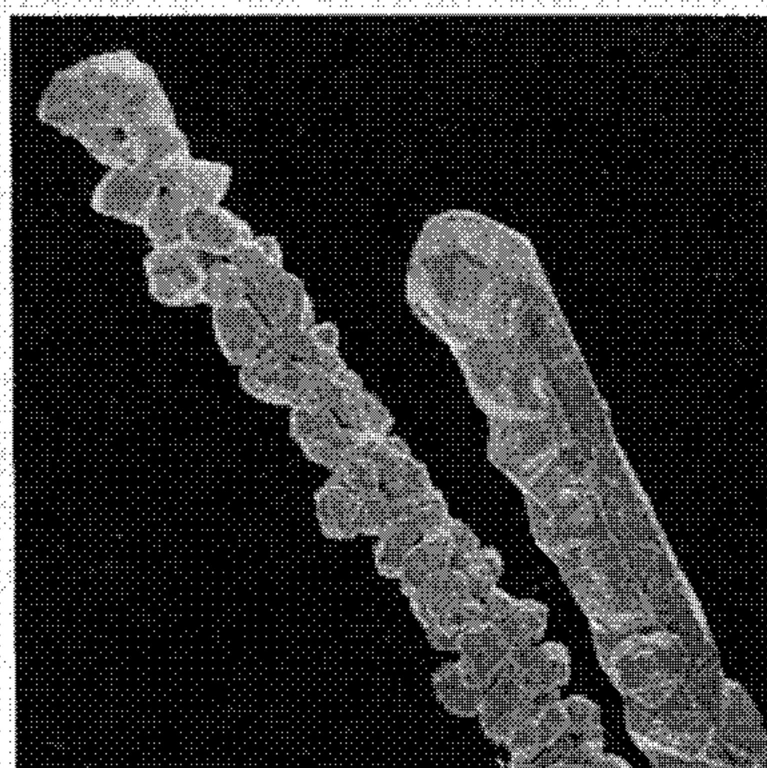
(*a*)



(*b*)



(*c*)



(*d*)

Fig. 1. — Dépôts d'argent obtenus en absence de tartrate double.

(*a*) Observation *in situ* en microscopie optique. 15 s après le début de l'électrolyse (G × 240).

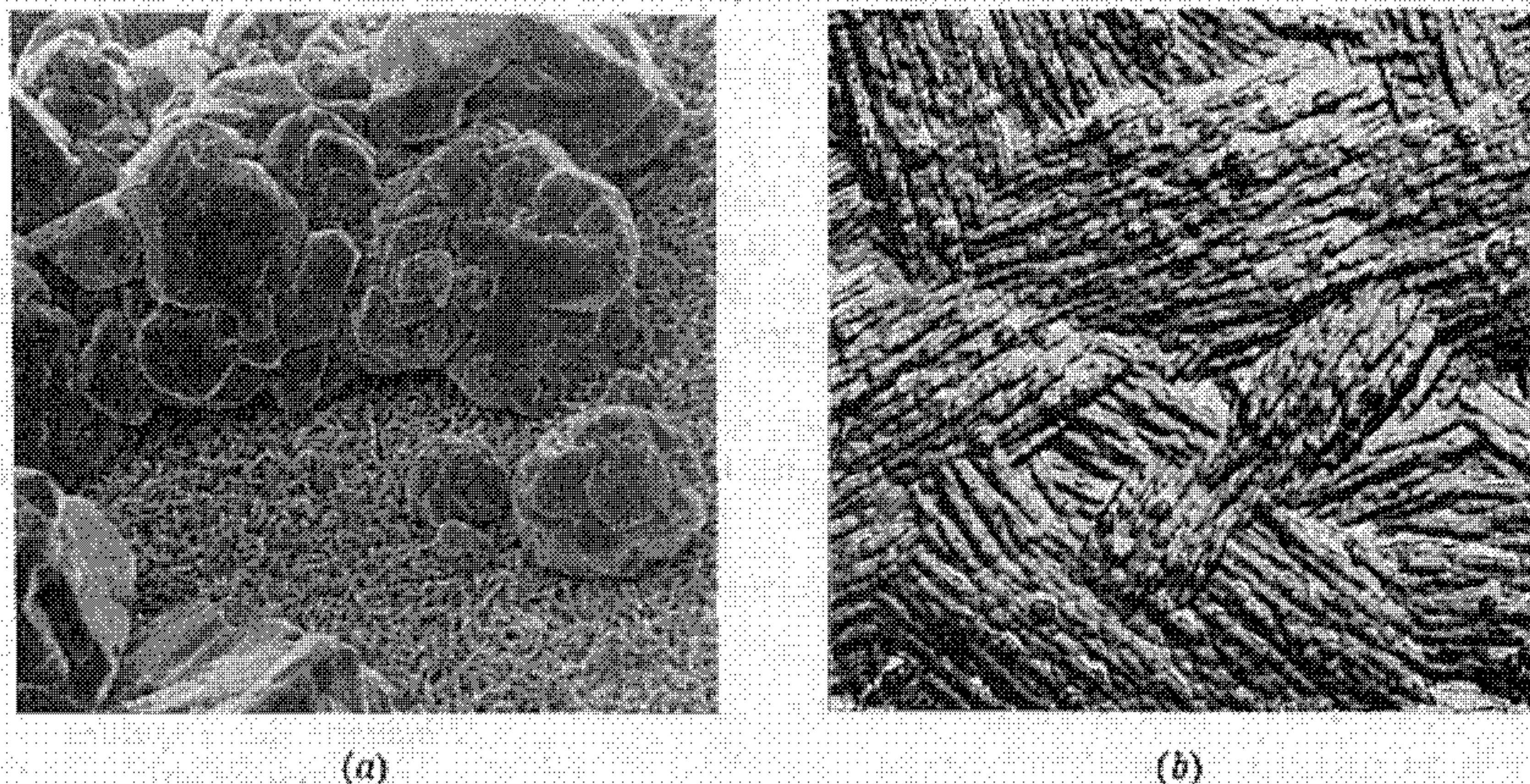
(*b*) Observation *in situ* en microscopie optique. 3 mn après le début de l'électrolyse (G × 240).

(*c*) Cristallites observés en microscopie électronique à balayage (G × 480).

(*d*) Dendrites observés en microscopie électronique à balayage (G × 40).

L'addition d'une faible quantité de tartrate double (0,175 mmol/l) ne modifie pas les premiers stades de la germination. Ce n'est qu'au bout d'un certain temps (par exemple : 4 mn pour une densité de courant

apparente de 1 A/dm²) que nous avons constaté l'apparition de nouveaux germes, beaucoup plus nombreux et plus petits que les premiers (*fig.* 2 *a*). Leur développement est à l'origine d'un dépôt qui tend à recouvrir entièrement la surface de la cathode. Pour des concentrations supérieures à 1,75 mmol/l, on n'observe plus de phase transitoire; quelle que soit la durée de passage du courant, on obtient un dépôt homogène dont la surface est très régulière, comme on peut le voir sur la figure 2 *b*, micrographie électronique d'une réplique de surface. L'utilisation d'une technique de diffraction des rayons X décrite par ailleurs ([7]), révèle que ces dépôts ont une texture de fibre bien marquée.



(*a*) (*b*)

Fig. 2. — Dépôts d'argent obtenus en présence de tartrate double.
Densité de courant moyenne : 1 A/dm².
Durée de l'électrolyse : 30 mn.

(*a*) $c = 0{,}175$ mmol/l. Apparition de nouveaux germes très petits en plus des cristallites de grandes dimensions; observation en microscopie électronique à balayage (G × 920).

(*b*) $c = 17{,}5$ mmol/l. Surface d'un dépôt cohérent observé en microscopie électronique; réplique de carbone (G × 15 000).

L'influence du tartrate double sur l'électrocristallisation de l'argent peut être également mise en évidence à partir des courbes de polarisation cathodique obtenues par une méthode potentiocinétique. La vitesse de balayage en tension (60 mV/mn) permet d'effectuer le tracé de façon continue tout en évitant une évolution de la surface de l'électrode au cours du temps. En outre, avec une électrode à disque tournant, on peut contrôler le transport de matière. Les courbes obtenues jusqu'à une densité de courant de 3 A/dm², après addition de 3,5 à 17,5 mmol/l de sel de Seignette, sont indépendantes de la vitesse de rotation du disque entre 200 et 2 500 tr/mn. La présence de tartrate double dans l'électrolyte provoque une inhibition de la réaction de dépôt. Cet effet se traduit par un déca-

lage ΔV de la courbe courant-tension vers les tensions cathodiques, qui augmente lorsque la concentration *c* de l'inhibiteur croît. Par exemple, à la densité de courant de 2 A/dm², ΔV augmente de 18 mV lorsque *c* passe de 3,5 à 17,5 mmol/l.

La possibilité d'obtenir des dépôts homogènes de grande épaisseur sans formation de dendrite présente un grand intérêt lors de l'extraction industrielle de l'argent par voie électrolytique, technique qui nécessite l'utilisation d'une solution de nitrate. Par ailleurs, la superficie des dépôts préparés en présence de tartrate double restant stationnaire, nous avons pu entreprendre l'étude cinétique du mécanisme de la décharge du cation argent en milieu nitrate.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) J. C. Evenepoel et R. Winand, *A. T. B. Métallurgie*, 1970 (à paraître).
(2) H. Fischer et H. F. Heiling, *Trans. Inst. Met. Finishing*, 31, 1954, p. 90.
(3) R. Taft et E. N. Hiebert, *Trans. Kansas Academy Science*, 43, 1943, p. 142.
(4) J. Verecken et R. Winand, *A. T. B. Métallurgie*, 1970 (à paraître).
(5) N. D. Birjukov et A. V. Gulin, *Izvest. Sibir Otdel, Akad. Nauk, S. S. R. Khim Nauk*, n° 4, 1969, p. 10.
(6) M. Froment, *Mém scient. Rev. Métall.*, 4, 1964, p. 283.
(7) G. Maurin, *Thèse*, Paris, 1970, A. O. n° 4073; *Galvanotechnick + Oberflachenschutz*, 1970 (à paraître).

(M. F., G. M. et R. W. :
Groupe de Recherche n° 4 du C. N. R. S., Physique des Liquides et Électrochimie, associé à la Faculté des Sciences de Paris, 9, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e;
J. V. :
Laboratoire de Métallurgie, Électrochimie, Faculté des Sciences appliquées, Université Libre de Bruxelles, 50, avenue F.-Roosevelt, 1050, Bruxelles, Belgique.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude quantitative des textures développées dans la zircone formée par oxydation à 850°C du zirconium polycristallin.* Note (*) de MM. **Pierre Boisot**, **Gérard Béranger** et **Richard Penelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les orientations préférentielles développées dans la zircone au cours de l'oxydation du zirconium polycristallin à 850°C sous atmosphère d'oxygène pur ont été déterminées par diffraction X à l'aide de la méthode des figures de pôles inverses. Il a été ainsi possible de mettre en évidence l'existence de trois composantes majeures particulièrement stables en fonction du temps d'oxydation, à savoir : (104) [1,0, 10], (213) [538] et (102) [205].

Au cours de l'oxydation du zirconium α, la phase monoclinique de la zircone se forme de façon prépondérante [(1), (2)]. Peu de travaux [(3), (4), (5)] ont été consacrés à l'étude de la texture de la zircone au cours de sa croissance à partir du zirconium; Mallet et coll. (5) ont signalé l'existence d'orientations préférentielles dans les films d'oxyde et plus récemment Roy et David (6) ont étudié la croissance de la zircone en termes de textures.

Cox (7) a montré, grâce au microscope à balayage, que l'oxyde présente une structure basaltique perpendiculaire à l'interface métal-oxyde.

Il nous a donc paru intéressant de préciser quantitativement les composantes majeures de la zircone formée par oxydation du zirconium et d'examiner leur évolution en fonction du temps à température constante. Ces diverses composantes ont été déterminées par diffraction des rayons X à l'aide de la méthode des figures de pôles inverses [(8), (9), (10)], qui permet de représenter dans une projection stéréographique standard la distribution de la densité d'une direction importante d'un échantillon polycristallin, l'axe de fibre par exemple.

Les intensités des différentes réflexions { *hkl* } d'un échantillon étalon isotrope prises comme unité sont mesurées par diffractométrie, puis comparées aux intensités de mêmes réflexions { *hkl* } d'un échantillon possédant une texture.

Dans ce cas, la fraction p^*_{hkl} des cristaux dont les plans { *hkl* } sont parallèles à la surface de l'échantillon s'exprime par la relation.

$$p^*_{hkl} = \frac{\left(\sum N_{hkl}\right) \times \frac{I_{hkl}}{I^0_{hkl}}}{\sum \left(N_{hkl} \times \frac{I_{hkl}}{I^0_{hkl}}\right)},$$

où I_{hkl} et I^0_{hkl} sont respectivement les intensités d'une réflexion { *hkl* } pour l'échantillon et pour l'étalon isotrope; N_{hkl} est le facteur de multiplicité des plans { *hkl* }.

Il est alors possible d'exprimer la proportion f_{hkl} des cristaux possédant un plan $\{hkl\}$ parallèle au plan de l'échantillon prélevé dans une tôle :

$$f_{hkl} = \frac{N_{hkl} \times \dfrac{I_{hkl}}{I^0_{hkl}}}{\sum \left(N_{khl} \times \dfrac{I_{hkl}}{I^0_{hkl}}\right)}.$$

L'étude radiocristallographique a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à compteur proportionnel; la vitesse de rotation de l'échantillon était

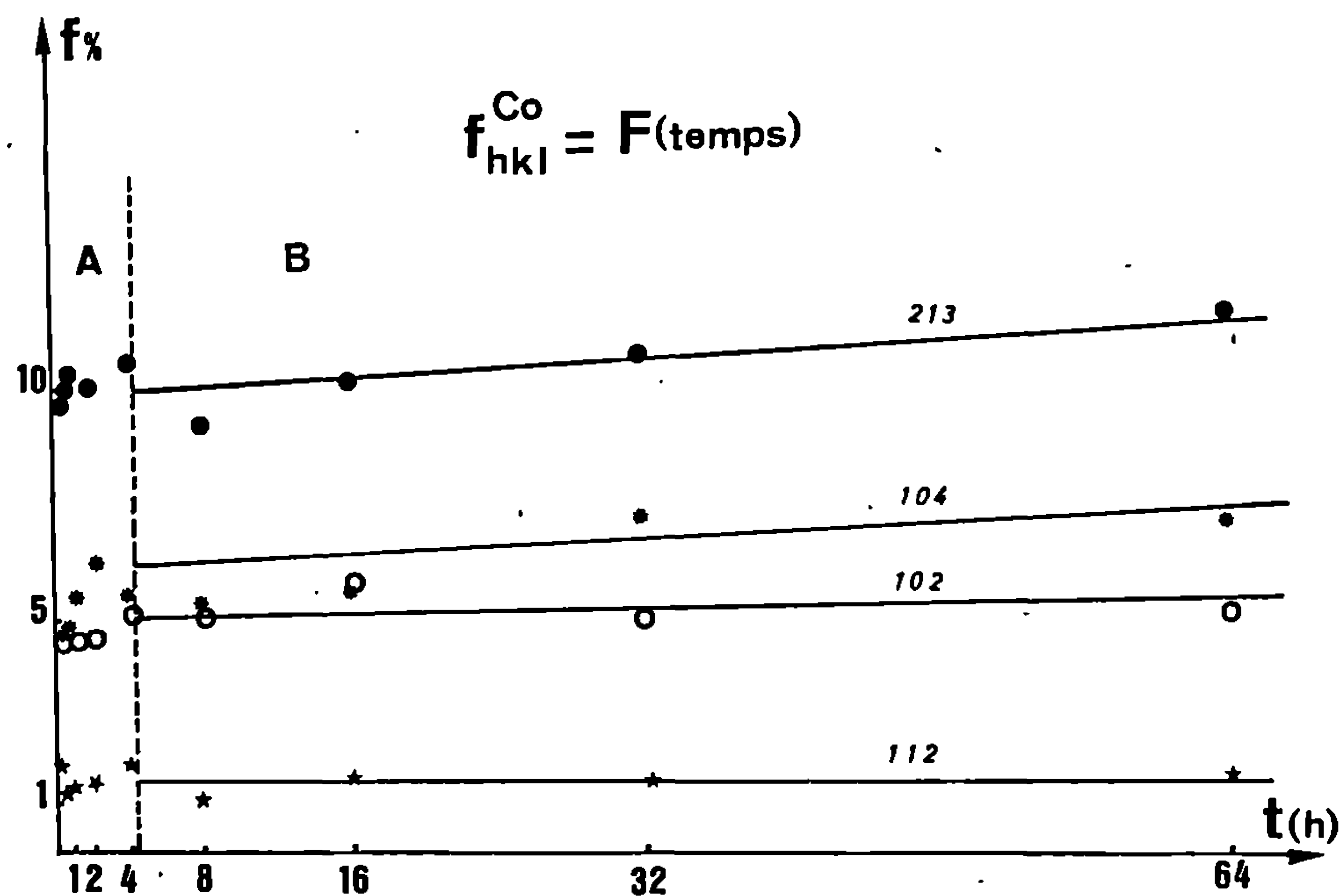


Fig. 1. — Variations du pourcentage f_{hkl} des composantes majeures en fonction du temps d'oxydation.

égale à 4 mn/degré. Dans toutes ces expériences nous avons utilisé la radiation K_{α_1} du cobalt sélectionnée grâce à un monochromateur amont.

L'échantillon isotrope utilisé comme étalon était constitué d'une poudre de zircone pure préparée par voie chimique [11] et recristallisée.

A partir des diagrammes de diffraction obtenus dans un domaine angulaire $10^o < \theta < 75^o$, les différentes intensités expérimentales ont été déterminées à partir de la surface de chaque raie. En outre, lorsque la couche d'oxyde formée était de faible épaisseur, l'intensité des réflexions $\{hkl\}$ était corrigée en tenant compte du facteur d'absorption correspondant.

Compte tenu du fait que plusieurs réflexions $\{hkl\}$ peuvent contribuer à la formation d'une seule raie de diffraction, nous avons été amenés à calculer une valeur approchée du p^* correspondant à cette raie afin de minimiser l'erreur sur les valeur p^*_{hkl} et f_{hkl} des réflexions $\{hkl\}$ uniques.

Les échantillons de zirconium polycristallin soumis à l'oxydation possédaient la texture classique de recristallisation primaire, à savoir : un plan $\{0002\}$ à $\pm 32^o$ du plan de laminage et une direction du type $\langle 11\bar{2}0 \rangle$

parallèle à la direction de laminage [([12]), ([13])]; après polissage ces échantillons ont été oxydés en atmosphère d'oxygène pur sous pression atmosphérique à 850°C pour des durées inférieures ou égales à 64 h.

Afin de mettre en évidence l'évolution des composantes majeures de la texture de l'oxyde en fonction du temps en condition isotherme, nous avons représenté graphiquement les fonctions f_{hkl} = F(temps) (*fig.* 1).

Nous avons également reporté pour un temps d'oxydation égal à 64 h, les valeurs p^*_{hkl} dans une projection stéréographique standard de la zircone monoclinique déterminée par l'un d'entre nous ([14]), valeurs qui représentent la distribution de densité des pôles des plans {*hkl*} étudiés (*fig.* 2). Nous

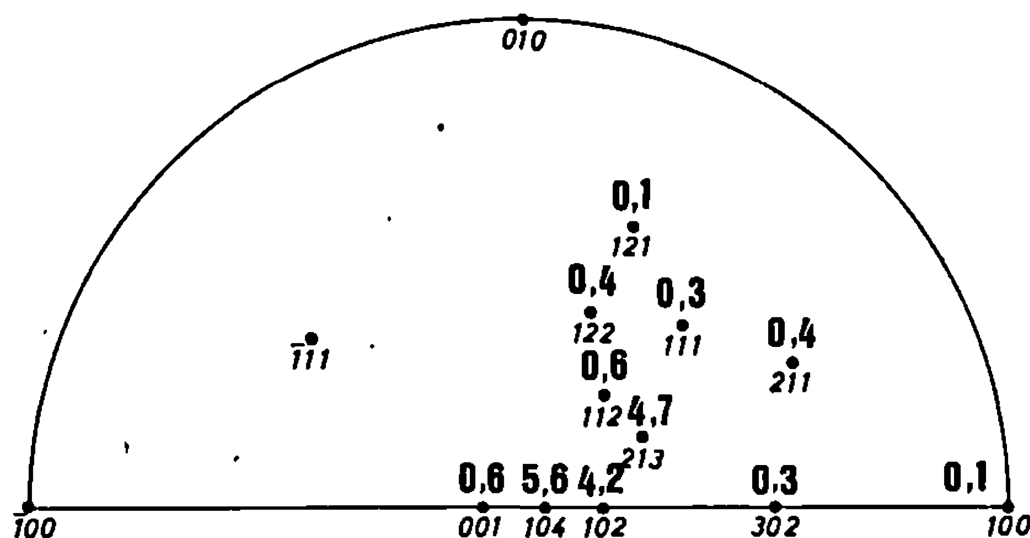


Fig. 2. — Représentation dans la demi-projection stéréographique standard élémentaire de la distribution de la densité des pôles des principaux plans (*hkl*) étudiés.

voyons qu'il existe trois composantes majeures particulièrement stables en fonction du temps et, qui par ordre d'importance décroissante, sont successivement :

(104) [1, 0, 10], (213) [538], (102) [205],

où [1, 0, 10], [538], [205] sont les normales respectives aux plans (104), (213) et (102).

En outre la figure 1 appelle deux remarques : d'une part, le pourcentage de plans (213) est supérieur à celui des plans (104) en raison du facteur de multiplicité qui est dans un rapport 2, ($N_{(213)} = 2 N_{(104)}$), d'autre part les courbes f_{hkl} = F (temps) présentent une anomalie pour les faibles durées d'oxydation comprises entre 15 mn et 4 h. Cette anomalie est à rapprocher de la période perturbée observée au début de l'oxydation telle qu'elle a été mise en évidence au cours d'études cinétiques faites par thermogravimétrie ([15]).

(*) Séance du 29 juin 1970.

([1]) D. Whitwham, J. Paidassi et J. Herenguel, *L'oxydation des métaux*, J. Bénard, Gauthier-Villars, Paris, 1964, II, chap. X.

([2]) D. L. Douglass et J. Van Landuyt, *Acta Met.*, 13, 1965, p. 1069.

(3) M. Denoux, *Thèse*, Paris, 1965.
(4) R. A. Ploc, *J. Nucl. Mat.*, 28, 1968, p. 48.
(5) M. W. Malett, W. M. Albrecht et R. E. Bennett, *J. Electrochem. Soc.*, 104, 1957, p. 349.
(6) C. Roy et G. David, Conference of Metallurgists, C. I. M. M., Windsor, 1969.
(7) B. Cox, Rapport A.E.C.L., 3285, février 1969.
(8) G. B. Harris, *Phil. Mag.*, 43, 1952, p. 113.
(9) M. H. Mueller, W. P. Chernock et P. A. Beck, *Trans. A.I.M.E.*, 212, 1958, p. 39.
(10) R.M.S.B. Horta, W. T. Roberts et D. V. Wilson, *Trans. A.I.M.E.*, 245, 1969, p. 2525.
(11) J. Stocker, *Thèse*, Paris, 1960.
(12) H. Demars et P. Lehr, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 26-28.
(13) G. Wassermann et J. Grewen, *Texturen metallischer Werksloffc*, Springer Verlag, 1962.
(14) P. Boisot, *J. Nucl. Mat.*, 25, 1968, p. 350.
(15) B. De Gelas, G. Béranger et P. Lacombe, *J. Nucl. Mat.*, 29, 1969, p. 1.

(Centre de Recherches métallurgiques
de l'École des Mines de Paris,
Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 78,
60, *boulevard Saint-Michel,*
75-*Paris,* 6e.)

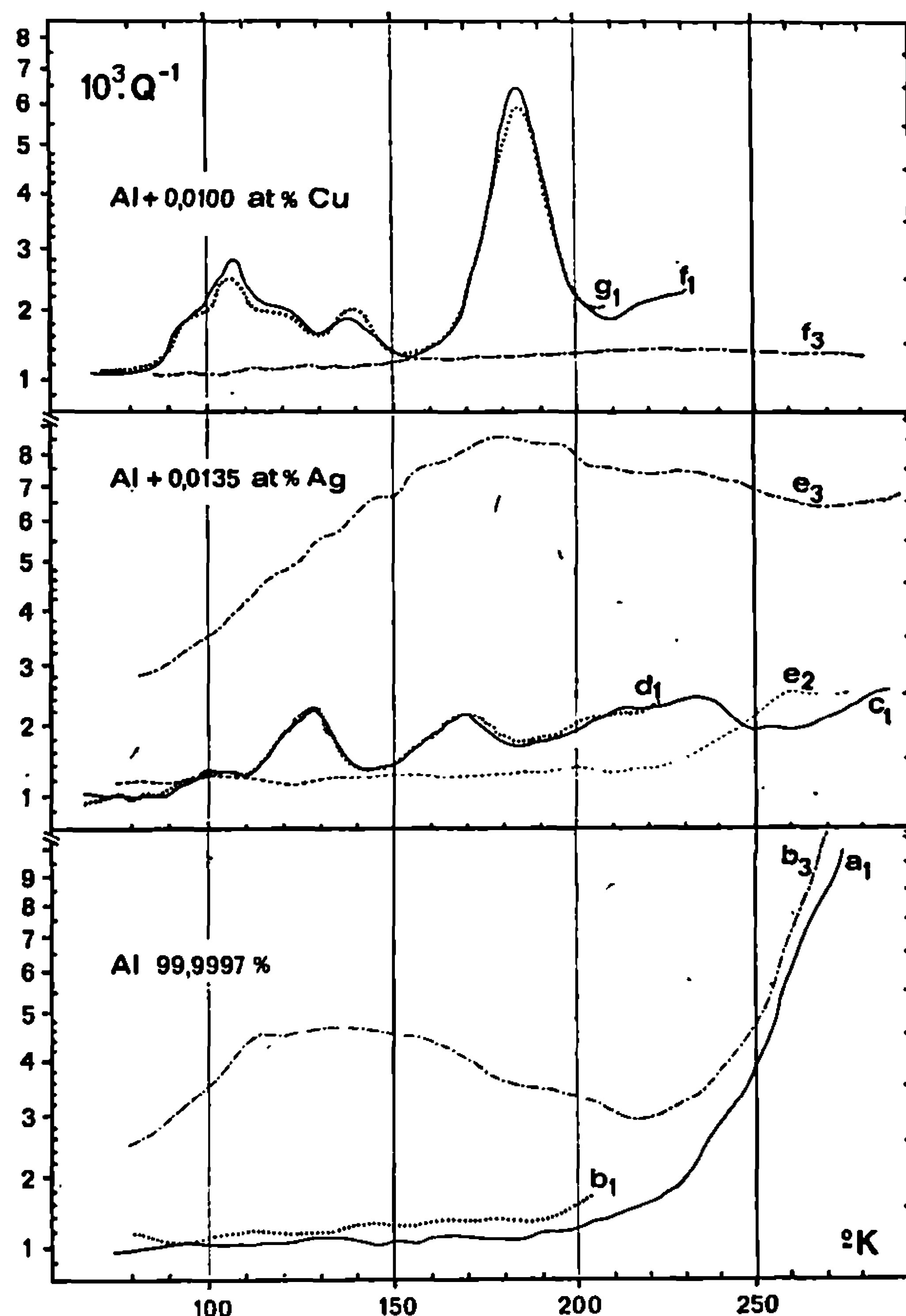
MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence d'éléments d'addition sur le frottement intérieur de l'aluminium irradié aux neutrons à* 78°K. Note (*) de M. **Robert Grynszpan**, Mme **Colette Dimitrov** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre que l'addition de cuivre ou d'argent à des teneurs voisines de 100.10^{-6} provoque, dans l'aluminium irradié par les neutrons à 78°K, l'apparition de pics de frottement intérieur caractéristiques de l'élément d'alliage. Ces pics sont vraisemblablement liés à la présence de complexes impuretés-défauts ponctuels.

Il a été précédemment montré ([1]) que la présence d'éléments étrangers à faible concentration entraîne, dans l'aluminium, une augmentation de l'excès de résistivité électrique produit par irradiation à 78°K. L'accroissement supplémentaire de résistivité s'élimine au cours des recuits, suivant la nature de l'élément ajouté, soit au stade II (addition de Ag, Mg, etc.), soit au stade III (addition de Cu, Mn, etc). Ces phénomènes ont été interprétés en admettant la formation, au cours de l'irradiation, de complexes interstitiels-impuretés qui se dissocient dans le domaine du stade II pour les additions du premier type et qui persistent jusqu'au stade III pour les additions du deuxième type. Nous nous sommes proposés d'étudier ces complexes en observant l'évolution du frottement intérieur en fonction de la température.

L'étude a été effectuée sur un aluminium de haute pureté obtenu par zone fondue, de titre voisin de 99,9997 % (rapport de résistivité mesuré sur fils de diamètre 1 mm : $\rho_{20}/\rho_{294} = 351.10^{-6}$) et sur deux alliages contenant respectivement 135.10^{-6} atomes d'argent et 100.10^{-6} atomes de cuivre, préparés à partir de ce métal ([2]). Ces éléments correspondent à chacun des deux types précédemment définis. Nous avons choisi des teneurs pour lesquelles la concentration des défauts d'irradiation est sensiblement supérieure à celle de l'élément d'addition. Le nombre de complexes défauts-impuretés formés est donc voisin du nombre d'atomes étrangers ([3]).

Les échantillons sont des fils polycristallins de 100 mm de long et 0,8 mm de diamètre, obtenus par tréfilage et recuit à 773°K pendant 14 h. Ils ont été irradiés aux neutrons, dans l'azote liquide, à une dose de $4,1.10^{17}$ n/cm² (neutrons d'énergie supérieure à 1MeV). Le frottement intérieur est mesuré à la fréquence de 0,47 Hz, sur un pendule de torsion à oscillations entretenues mis au point au C. E. N. de Grenoble ([4]). Les échantillons, montés dans l'azote liquide, selon un mode opératoire destiné à réduire au minimum les risques de déformation, sont soumis à une élévation programmée de température à la vitesse moyenne de 1,6°K/mn. La valeur de l'amortissement est enregistrée en continu de 77°K à la température ambiante, pour



Variation du frottement intérieur au cours d'une montée linéaire en température d'aluminium de haute pureté (échantillons *a* et *b*) et d'alliages dilués (échantillons *c* à *g*) irradiés aux neutrons à 78°K. Dose d'irradiation : $4,1.10^{17}$ neutrons/cm². Fréquence d'oscillation : 0,47 Hz.

Indice 1 : mesures effectuées directement après irradiation;
» 2 : » » après recuit à 230°K;
» 3 : » » » » à 400°K.

une amplitude maximale de déformation, rapportée à la surface du fil, comprise entre 1,5 et 2.10^{-5}.

La figure rassemble des résultats obtenus sur les échantillons, soit directement après irradiation, soit après recuit à 400°K, température à laquelle l'excès de résistivité introduit par irradiation est totalement éliminé [1].

L'aluminium de haute pureté irradié présente une très faible variation de frottement interne jusqu'à 200°K, suivie d'une augmentation progressive (courbes *a* 1 et *b* 1). Après recuit à 400°K, on observe des valeurs plus élevées de l'amortissement avec un maximum complexe entre 80 et 210°K

(courbe *b* 3). L'élévation de fond continu observée dans ces conditions, peut être attribuée à la disparition des défauts d'irradiation, qui ancraient initialement les dislocations présentes dans le métal.

Pour l'alliage contenant de l'argent, on peut dénombrer au moins trois maximums de structure apparemment complexe, dans le domaine de température où le frottement intérieur du métal pur varie faiblement (courbes *c* 1 et *d* 1). Après un recuit de 10 mn à 230°K, ces maximums ont disparu (courbe *e* 2). Un recuit à 400°K élève considérablement le niveau du fond continu, qui accuse un maximum complexe très étalé, entre 100 et 250°K (courbe *e* 3). Ce comportement peut être assimilé à celui du métal non allié.

L'addition de cuivre, à concentration sensiblement équivalente, provoque l'apparition de deux groupes de maximums, dans le domaine de température où se situe le palier de frottement intérieur de l'aluminium de zone fondue. Une étude plus détaillée nous a permis d'observer un troisième groupe de maximums entre 200 et 280°K. Le spectre de frottement intérieur se distingue nettement de celui observé pour l'alliage d'argent, par la position des maximums, leur structure et le comportement au recuit du groupe situé entre 80 et 150°K. On voit également que les amplitudes des maximums sont très différentes; pour le pic le plus important (courbes *f* 1 et *g* 1) des difficultés d'étalonnage entraînent une incertitude sur la valeur absolue de l'amortissement qui peut atteindre 30 %. Après recuit à 400°K, le niveau du fond continu reste bas et varie peu avec la température (courbe *f* 3). Ce fait est probablement lié à un ancrage des dislocations plus efficace par les atomes de cuivre que par les atomes d'argent.

Nos résultats montrent donc que, dans le domaine de température de 80 à 250°K, il n'existe pas dans l'aluminium de zone fondue irradié de pics de frottement intérieur d'amplitude supérieure à la sensibilité de nos mesures, soit 10^{-4} en Q^{-1}. Cette sensibilité ne nous permet pas de confirmer la présence de pics de faible amplitude mis en évidence par Kerscher ([5]) dans des conditions de fréquence différentes. Par contre, l'addition d'éléments étrangers à des teneurs de l'ordre de 100.10^{-6} provoque l'apparition d'un spectre de pics très reproductibles et caractéristiques de l'élément ajouté. Il est très vraisemblable que ces pics sont liés à la présence, dans les alliages, de complexes impuretés-défauts ponctuels du type de ceux qui ont été postulés pour interpréter les résultats obtenus par résistivité électrique. L'existence des pics de frottement intérieur est particulièrement significative dans le cas de l'addition de cuivre : elle montre que l'accroissement supplémentaire de résistivité mesurée dans cet alliage est bien dû à la formation de complexes impuretés-défauts ponctuels et non à une augmentation de la quantité de défauts intrinsèques produits par irradiation.

Une analyse plus détaillée des pics observés est en cours pour déterminer le comportement au recuit, le déplacement éventuel par changement de fréquence et l'influence de la concentration sur leur amplitude. Nous nous proposons également de mettre en évidence les spectres de frottement intérieur relatifs à d'autres éléments d'addition dans l'aluminium.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) C. Dimitrov-Frois et O. Dimitrov, *Mem. scient. Rev. Met.*, 65, 1968, p. 425.
(2) C. Frois et O. Dimitrov, *Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 113.
(3) C. Dimitrov et O. Dimitrov, *Phys. Stat. Sol.*, 34, 1969, p. 545.
(4) A. Salvi, D. Dautreppe et E. Friess, *Rev. Scient. Instr.*, 36, 1965, p. 198.
(5) F. Kerscher, *Thèse*, Technische Hochschule, Munich, 1968.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

RADIOMÉTALLOGRAPHIE. — *Structure multifilaire des trichites de cuivre en forme de ruban.* Note (*) de M. **Henri-Jean Latière**, transmise par M. Louis Néel.

On met en évidence les différents « fils » qui constituent une trichite de cuivre monocristalline en forme de ruban, par application d'une contrainte d'origine thermique, au moyen de la méthode de Lang.

On avait observé ([1]), au microscope, pendant leur croissance, des trichites de cuivre en forme de ruban. Tout se passe comme si, à une trichite filiforme initiale qui s'arrête de croître en longueur, s'ajoutent une à une, d'autres trichites, de même orientation cristalline, pour former le ruban. Mais ce n'est que tout à fait par hasard et très rarement qu'on peut constater cette structure sur les rubans terminés, au microscope ou aux rayons X. Elle existe néanmoins et c'est ce qu'on tente de montrer dans la présente Note. Pour cela, on a tout naturellement pensé à un mode de déformation qui facilite ces subdivisions naturelles. Ce mode de déformation est obtenu en introduisant dans le ruban des contraintes d'origine thermique. On sait, en effet, que dans un matériau soumis à un gradient de température, « les fibres adjacentes ont tendance à se dilater inégalement » ([2]).

Ruban initial. — On choisit une trichite en forme de ruban de 3,7 mm de longueur, 200 μ de largeur et 25 μ d'épaisseur dont l'état initial parfait a été intensément étudié ([3]), obtenue par réduction à l'hydrogène de l'iodure cuivreux pur pour analyses à la température de 600°C.

Déformation d'origine thermique imposée au ruban. — Il est collé par sa base sur une masselotte de laiton jouant le rôle de source froide. On le chauffe en approchant la flamme d'un microbec bunsen à environ 0,5 cm de son extrémité. Le chauffage est interrompu, après une seconde environ, au moment où la colle commence à fondre, ce qui indique une température voisine de 150°C à la base du ruban, en fin de chauffe.

Le ruban considéré est terminé par une branche pointue. La pointe, voisine de la flamme, n'a pas fondu. Le flot de calories ainsi déversé dans le corps examiné de la trichite est donc tempéré et uniformisé par l'intermédiaire de la branche. On peut estimer que la température au sommet du ruban est portée à environ 400°C en fin de chauffe également.

L'examen au microscope, après chauffage, montre que la trichite n'a rigoureusement pas changé de forme.

Méthode d'examen. — On utilise la méthode Lang en pose fixe qui nous avait permis l'étude de l'état initial ([3]). La source de rayons X est fournie par une anticathode de cuivre excitée par un courant de 350 μA sous 40 kV. Le foyer apparent mesure 40 μ de hauteur sur 4 μ de largeur. La faisceau X direct est limité par une fente verticale très large, 5/10 de millimètre, afin

que toute la trichite, disposée verticalement sur la tête goniométrique du diffractographe pour la méthode de Lang de MM. Authier et Rimsky, baigne dans le faisceau. On se limite dans la présente Note à l'examen du diagramme de diffraction fourni par le plan $(1\bar{1}0)$, la réflexion utilisée étant $2\bar{2}0$. Ce plan est parallèle à la face du ruban. Le faisceau réfléchi fait alors 37°04′ avec la face de la trichite. La plaque nucléaire « Ilford » L 4, 100 μ est perpendiculaire au faisceau réfléchi. L'interprétation des clichés de Lang ainsi obtenus conduit aux résultats expérimentaux ci-dessous.

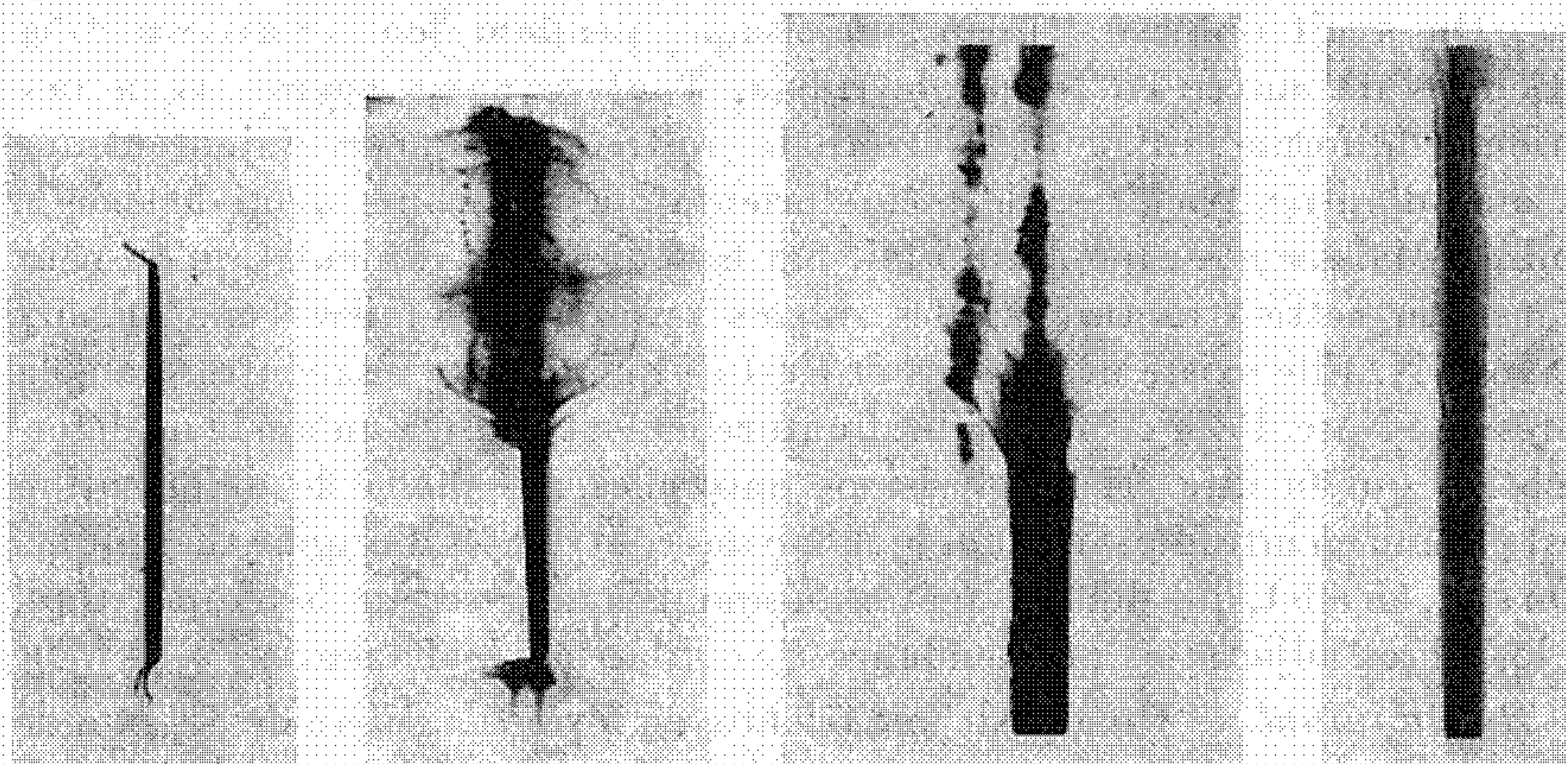


Fig. 1. G×14. Pose : 1 h. D = 16 mm.

Fig. 2. G×14. Pose : 99 h. D = 42 mm.

Fig. 3. G×41. Pose : 62 h. D = 42 mm.

Fig. 4. G×41. Pose : 30 mn. D = 32 mm.

D : distance trichite-plaque.

D n'a aucun effet sur le cliché obtenu à partir de la trichite initiale parfaite (*fig.* 1).

Par contre, les distances entre les traits produits par les raies caractéristiques ou le fond continu sont proportionnelles à D.

Résultats expérimentaux. — A l'état initial (*fig.* 1) la structure est parfaitement monocristalline à quelques réserves près ([3]).

Après le chauffage (*fig* 2), on observe deux faits principaux :

— Tandis que la moitié inférieure de la trichite est fort peu déformée, la moitié supérieure présente des perturbations sensibles. Ce résultat est à première vue en accord avec la répartition des températures et par suite des contraintes, d'après une étude de thermoélasticité ([4]) en cours.

— Dans la moitié supérieure la structure multifilaire apparaît nettement.

Étudions tout d'abord la moitié supérieure de la figure 2.

Elle comporte deux traits épais, verticaux, parallèles dus aux raies λK_{α_1} et λK_{α_2}. Les mesures, sur des clichés pris à des distances trichite-plaque échelonnées montrent que les régions de la trichite qui produisent ces deux raies sont distantes de 15 μ environ. La présence de ces deux raies prouve que dans cette zone monocristalline existe des cristallites faisant entre eux un angle d'au moins 6′ 6. La répartition des désorientations pouvant d'ailleurs ne pas être discontinue. Mais en plus de ces deux raies caractéristiques le cliché 2 en présente d'autres plus fines, ni rectilignes, ni parallèles, qui sont produites par le fond continu du rayonnement X. Leur présence montre que des filaments monocristallins font entre eux des angles de quelques minutes autour de l'axe de la trichite. Entre ces raies, une légère grisaille est la preuve d'une certaine continuité de l'orientation cristalline entre les unités filaires, bien que les cristallites d'orientations intermédiaires, comme le montre la faiblesse des tâches qu'ils diffractent, sont certainement peu nombreux et de fort mauvaise qualité. Les raies les plus extérieures proviennent des unités filaires constituant les arêtes visibles à l'état initial [3].

Dans la zone intermédiaire (*fig.* 3), on peut voir que les cristaux filiformes diffractent le fond continu de l'émission X situé entre les deux raies λK_{α_1} et λK_{α_2}, ce qui traduit une torsion de monocristal filaire de cuivre déjà rencontrée à l'état initial [5].

La figure 4 représente la moitié inférieure de la trichite. Elle est fournie uniquement par la raie λK_{α_1}. Dans le haut de cette figure la subdivision du ruban monocristallin en unités filaires s'amorce. La désorientation est cependant encore très faible : quelques secondes d'arc.

La moitié inférieure de cette figure montre que le ruban est demeuré parfait du côté de la zone froide.

En résumé, suivons de bas en haut une unité filaire de la trichite déformée par la contrainte d'origine thermique précisée ci-dessus :

— elle ne se distingue pas du tout du monocristal dans le premier quart inférieur, resté parfait, de la trichite;

— elle fait avec ce monocristal un angle croissant de zéro à quelques secondes dans le second;

— puis jusqu'à quelques minutes dans le troisième;

— pour revenir à une orientation plus voisine de celle du monocristal au sommet de la trichite.

Notons enfin une subdivision de chacune de ces unités filaires dans le sens de la longueur cette fois-ci, ce qui produit aussi un allongement de la tache de diffraction. L'angle entre deux cristallites voisins ainsi formés dont le diamètre est de l'ordre de la dizaine de microns, est aussi de l'ordre de la minute. Cette subdivision des unités filaires est encore le reflet de la structure initiale [6].

On peut donc observer, sur cette même trichite, une progression de l'état déformé à partir de l'état parfait jusqu'à la subdivision quasi naturelle en unités filaires d'abord continues ensuite polygonisées.

On essaiera de trouver, et cela fera l'objet d'une autre publication en collaboration avec les théoriciens de la thermoélasticité-plasticité et des dislocations, la variable réduite de transfert de chaleur (nombre de Biot), les conditions aux limites précises, afin de déterminer la distribution exacte des contraintes et plus particulièrement de la contrainte réduite de surface, pour en déduire la nature probable des défauts cristallins dont le mouvement conduit aux résultats expérimentaux non encore signalés ci-dessus exposés.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) H. J. LATIÈRE, Mme MINARI et R. MICHAUD, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 62, n° 3, 1965, p. 169-179.
(2) S. S. MANSON, traduit par M. CHAUVIN, *Les contraintes d'origine thermique*, Dunod, Paris, 1967, p. 3.
(3) H. J. LATIÈRE, *Métaux, corrosion, industrie* (sous presse).
(4) Y. JULLIEN et Mme J. GIOANNI, Communication personnelle.
(5) CL. JOURDAN, *Comptes rendus*, 268, série B, 1969, p. 335.
(6) G. GRANGE et C. JOURDAN, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 64, n° 4, 1967, p. 369-376.

(Centre de Recherches physiques,
31, chemin Joseph-Aiguier,
13-Marseille, 9e,
Bouches-du-Rhône.)

MÉTALLURGIE. — *Contribution à l'étude des caractéristiques mécaniques des alliages zirconium-niobium.* Note (*) de M[lle] **Annick Quivy**, MM. **Jean-Pierre Guérillon** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les alliages zirconium-niobium à l'état trempé, sont caractérisés par une résistance mécanique élevée due à la décomposition martensitique de la phase β pour les alliages peu chargés en niobium (jusqu'à 7 %) ou à l'apparition de phases métastables, durcissantes, ω ou *x* dans les alliages plus riches en niobium (7 à 20 %).

Le comportement mécanique des alliages zirconium-niobium, sur un domaine de concentration en niobium assez large est intéressant à étudier car la forme β de haute température de ces alliages subit au cours du refroidissement des processus de décomposition complexes qui dépendent de la teneur en niobium de l'alliage et des conditions de refroidissement ([1]). Nous envisageons ici le cas de la trempe à l'huile sous vide, après recuit d'homogénéïsation en phase β de 2 h à 1000°C.

Les alliages étudiés, élaborés par bombardement d'électrons, ont des teneurs nominales en niobium de 1, 2,5, 5, 10, 14 et 20 %.

La limite d'élasticité conventionnelle à 0,2 %, la contrainte de rupture, l'allongement à la rupture ont été déterminés à température ambiante par essais de traction sur des éprouvettes parallélépipédiques (40 mm, 2,5 mm, épaisseur : 0,4 mm) sur une machine de traction Instron pour une vitesse de traction constante de $8{,}33 . 10^{-3}$ mm.s^{-1}. La dureté Vickers sous charge de 200 g a également été mesurée.

Au cours de la trempe, la phase β cubique centrée subit des processus de décomposition totale ou partielle, selon la composition des alliages. Pour les teneurs en niobium inférieures à 5 %, la décomposition se fait selon un processus martensitique et conduit à la phase α' de même composition que la phase β mère et de structure hexagonale compacte.

Au-delà de cette teneur, la décomposition est incomplète : une certaine quantité de phase β reste maintenue à l'état métastable. La transformation selon le processus martensitique $\beta \rightarrow \alpha$ est supprimée. La décomposition conduit alors à l'apparition d'une phase nouvelle dite ω (entre 7 et 12 % environ de niobium) de structure hexagonale.

En outre, comme l'a montré Guérillon, pour des alliages encore plus chargés en niobium (12 à 20 %), la décomposition conduit non plus à la phase ω, mais à une nouvelle phase métastable, appelée *x*.

La phase ω qui se rencontre dans un très grand nombre d'alliages à base de zirconium ou de titane a un effet durcissant très marqué ([2]). Ceci se traduit sur les courbes de dureté en fonction de la concentration par un maximum, qui, dans le cas des alliages zirconium-niobium se situe

vers 10 % (*fig.* 1). Ce maximum s'observe également sur les courbes donnant la variation de la limite élastique et de la contrainte de rupture en fonction de la concentration (*fig.* 2).

Les essais mécaniques ont été complétés par une analyse micrographique des alliages après traction, ce qui permet de tenter une première interprétation du comportement plastique de ces matériaux.

En première approximation, les alliages peuvent être classés en deux groupes. Pour le premier groupe, correspondant à des compositions inférieures à celle du maximum des courbes des figures 1 et 2, la phase prépon-

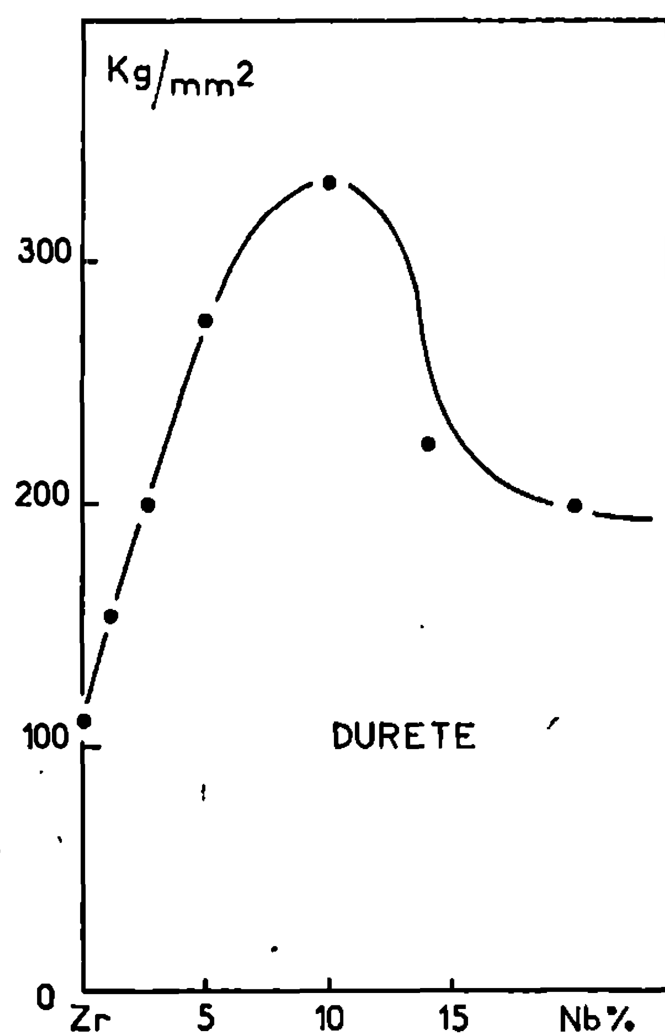


Fig. 1.

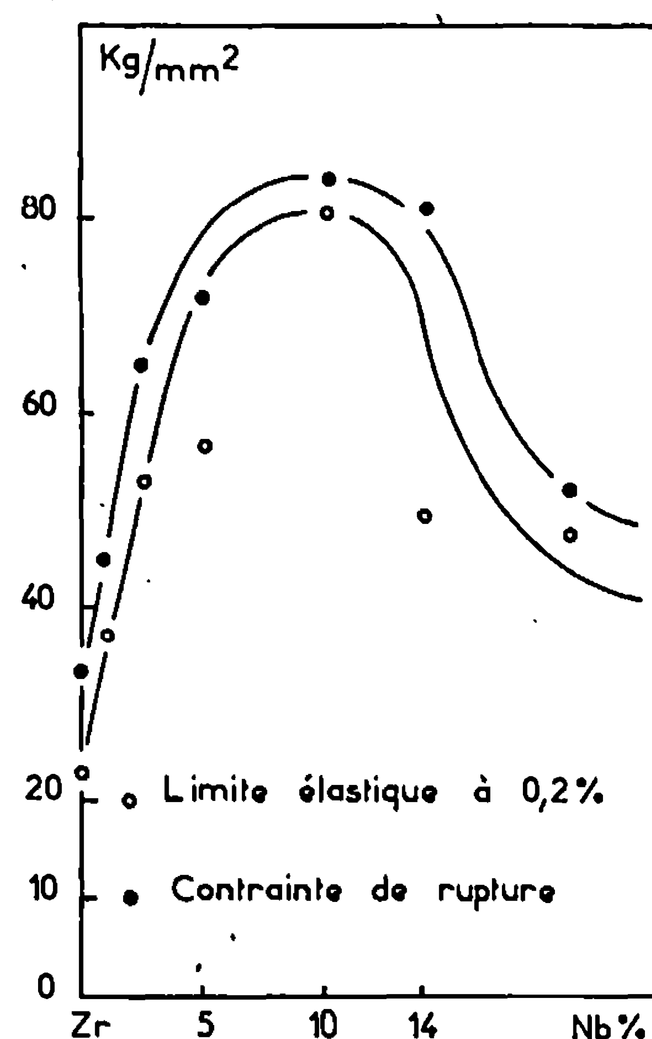
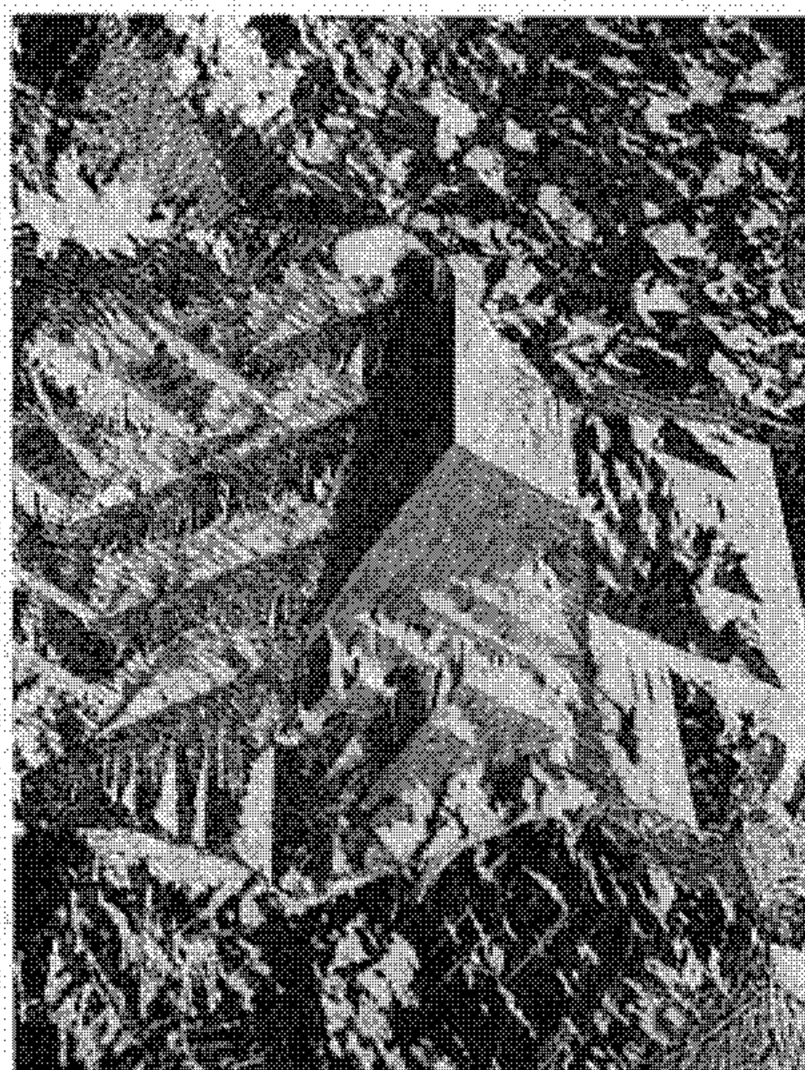


Fig. 2.

Dureté Vickers sous 200 g (*fig.* 1) et propriétés mécaniques (*fig.* 2) des alliages Zr-Nb à l'état trempé.

dérante au sein des alliages est la phase α'. Pour le second groupe correspondant aux compositions supérieures au maximum, la phase prépondérante est la phase β retenue mais plus ou moins décomposée avec formation de phases métastables ω ou x.

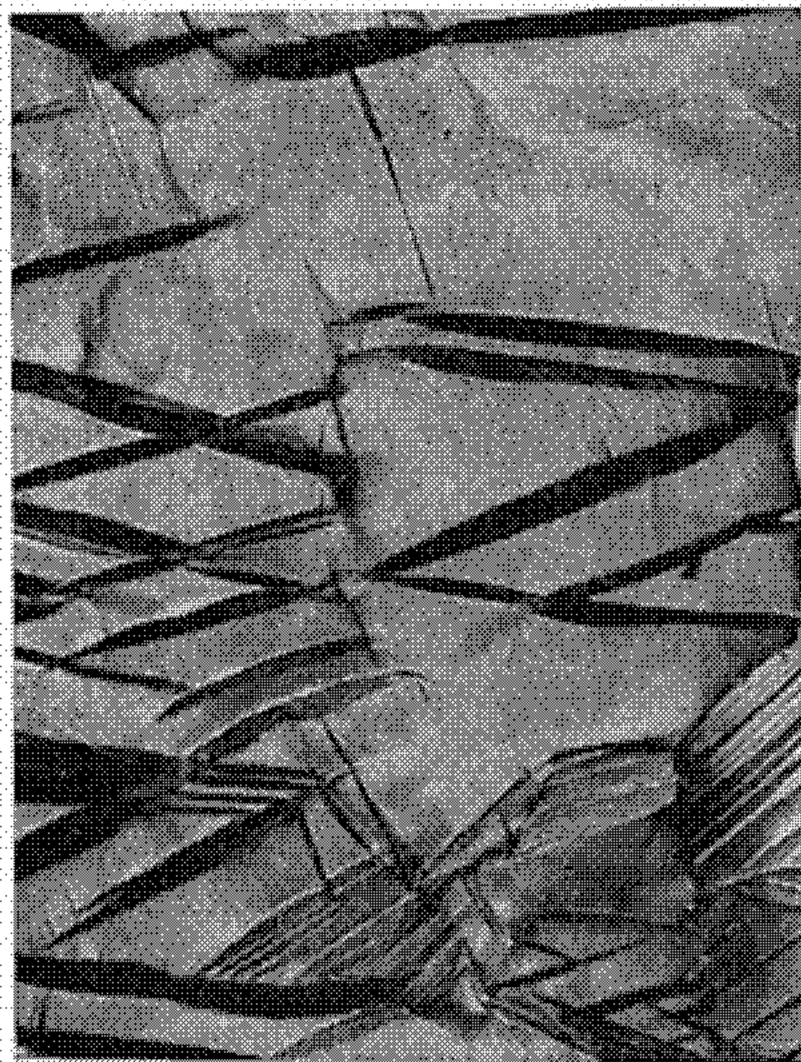
Pour les faibles teneurs en niobium (jusqu'à 3 % environ), la dureté, la limite d'élasticité, la contrainte de rupture, à l'état trempé croissent linéairement en fonction de la teneur en niobium. La ductilité est faible, puisque l'allongement à la rupture est de l'ordre de 3 %. Cette résistance mécanique élevée qui s'accompagne corrélativement d'une faible ductilité doit être essentiellement attribuée aux caractéristiques morphologiques de la structure α' de ces alliages. Leur structure est martensitique, constituée d'aiguilles enchevêtrées dont la finesse augmente avec la teneur en niobium. La complexité de la morphologie est trop grande pour qu'il



a



b



c



d

Fig. 3. — Alliages zirconium-niobium à l'état trempé.

(*a*) 1 % de niobium avant traction (G × 200);

(*b*) 10 % tractionné jusqu'à rupture (G × 130);

(*c*) 14 % » » » (G × 130);

(*d*) 20 % » » » (G × 130).

soit possible de résoudre au microscope optique les traces de déformation plastique par glissement ou maclage au sein de chaque cristallite (*fig.* 3 *a*).

Pour les alliages à teneur élevée en niobium (10, 14 et 20 %), la phase prépondérante est la phase β partiellement décomposée en phase ω (cas du 10 %) ou en phase x (cas du 14 et 20 %). La présence de phase ω en quantité notable dans l'alliage à 10 % inhibe en grande partie les modes de déformation propres à la phase β. La résistance mécanique est élevée (*fig.* 1 et 2), la ductilité très faible inférieure à 1 %. La rupture se fait selon les joints de grains de la structure β. La déformation plastique s'effectue par glissement dans la direction $\langle 111 \rangle$ et par la formation de macles de type $\{ 112 \}$. Les lignes de glissement présentent l'aspect sinueux caractéristique que l'on rencontre dans les métaux cubiques centrés pour lesquels le glissement dévié est aisé (*fig.* 3 *b*).

L'alliage à 14 % pour lequel la décomposition de β conduit à la phase x se déforme abondamment par maclage $\{ 112 \}$ (*fig.* 3 *c*), ce qui lui confère une plasticité relativement élevée pour ce type d'alliage. L'allongement atteint 12 % à la rupture. On observe au début de la traction la formation de bandes de Lüders dont les fronts se développent au cours de la traction et qui finissent par recouvrir la totalité de la surface de l'éprouvette. Un début de formation de bandes de Luders s'observe également dans le cas de l'alliage à 10 %.

Enfin l'alliage à 20 % de niobium pour lequel la décomposition de la phase β conduit également à la phase x se déforme par glissement (*fig.* 3 *d*), les macles sont absentes. Bien que la résistance mécanique de cet alliage soit inférieure à celle de l'alliage à 14 %, sa ductilité est très faible et ne permet que 1 % d'allongement à la rupture.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) J. P. Guérillon, Mlle A. Quivy et P. Lehr, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 66, n. 4, 1969, p. 321.

(2) D. J. Cometto, G. L. Houze et R. F. Hehemann, *Trans. A.I.M.E.*, 233, 1965, p. 30.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Étude d'équilibres de phases dans les systèmes* Ni-Nb-Mo, Ni-Nb *et* Ni-Mo. Note (*) de M. **Alain Wicker**, Mme **Colette Allibert**, MM. **Jean Driole** et **Étienne Bonnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la précipitation en matrice métallique liquide de solutions solides Nb-Mo a conduit les auteurs à tracer la section isotherme à 1400°C du système ternaire Ni-Nb-Mo et à reprendre l'étude des diagrammes binaires Ni-Nb et Ni-Mo entre 1200 et 2100°C.

En vue d'élaborer des solutions solides à base de niobium en matrice métallique liquide [Nb-W (1) et Nb-Mo (2)], nous avons été conduits à déterminer une section isotherme du système ternaire Ni-Nb-Mo.

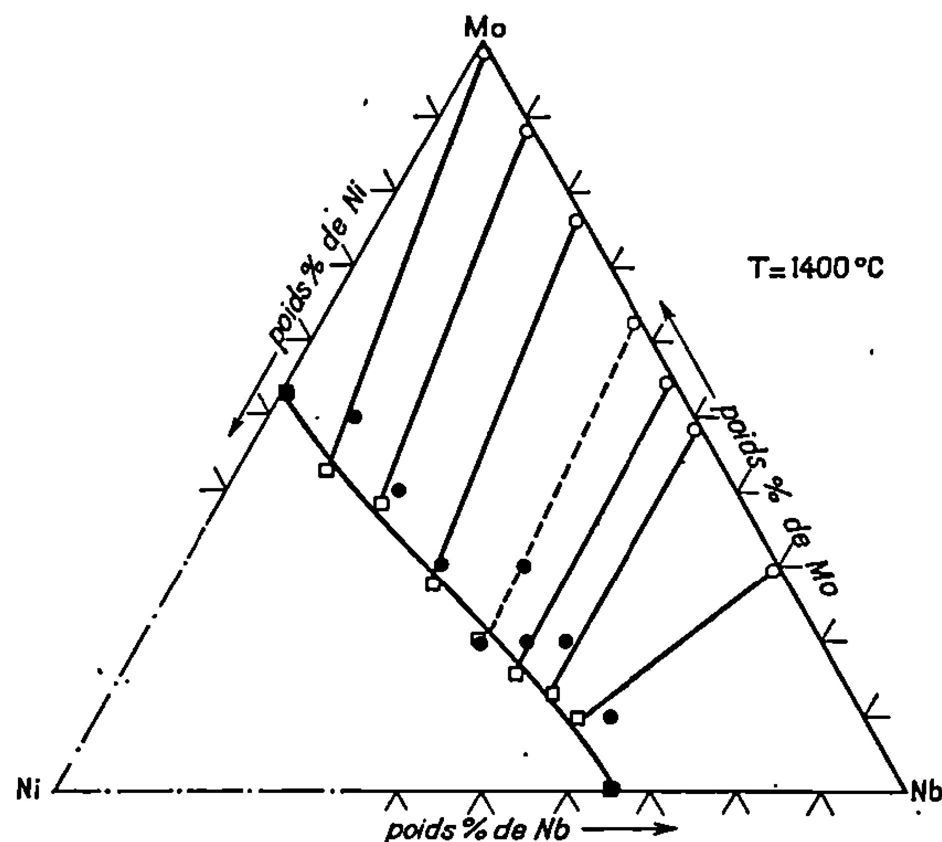


Fig. 1. — ● Composition globale.
○ Phase solide; □ Phase liquide.

Compte tenu de la solubilité importante du niobium et du molybdène dans le nickel liquide, l'étendue du domaine biphasé — liquide ternaire Ni-Nb-Mo en équilibre avec une solution solide Nb-Mo — diminue rapidement lorsque la température augmente. Aussi l'étude du ternaire a-t-elle été réalisée à 1400°C, température à partir de laquelle on peut élaborer des solutions solides Nb-Mo dans tout le domaine de concentration.

La méthode de partage utilisée précédemment (2) a fourni les résultats du tableau I, et permis le tracé de la section isotherme de la figure 1.

Du côté du binaire Ni-Nb, les limites obtenues ne correspondant pas avec les données de la littérature (3), nous avons précisé pour le système

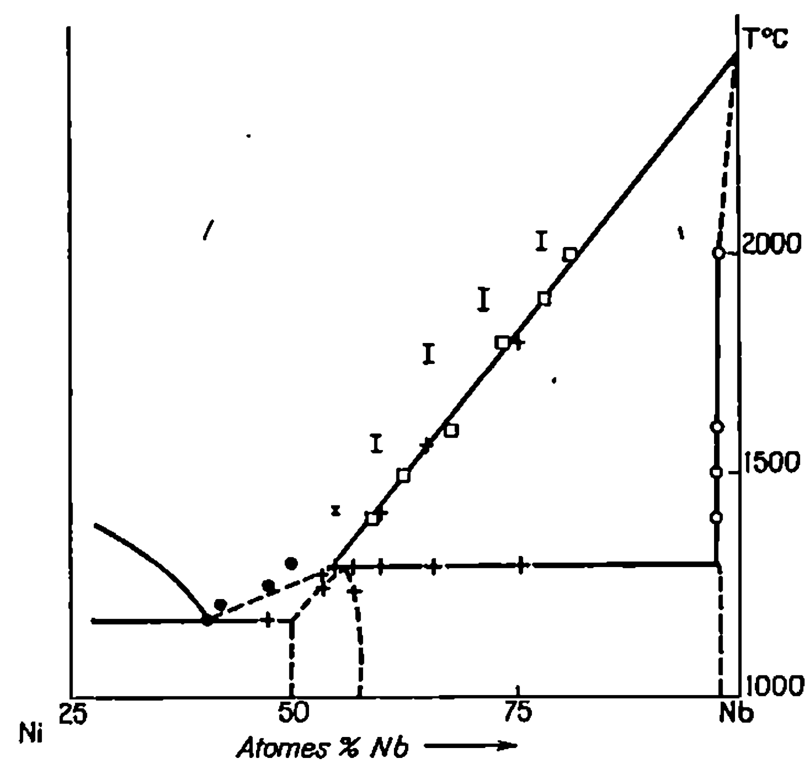


Fig. 2. — Séparation des phases : □ phase liquide : analyse chimique; ○ phase solide : analyse microsonde; + Analyse thermique; ● I Liquidus Duerden.

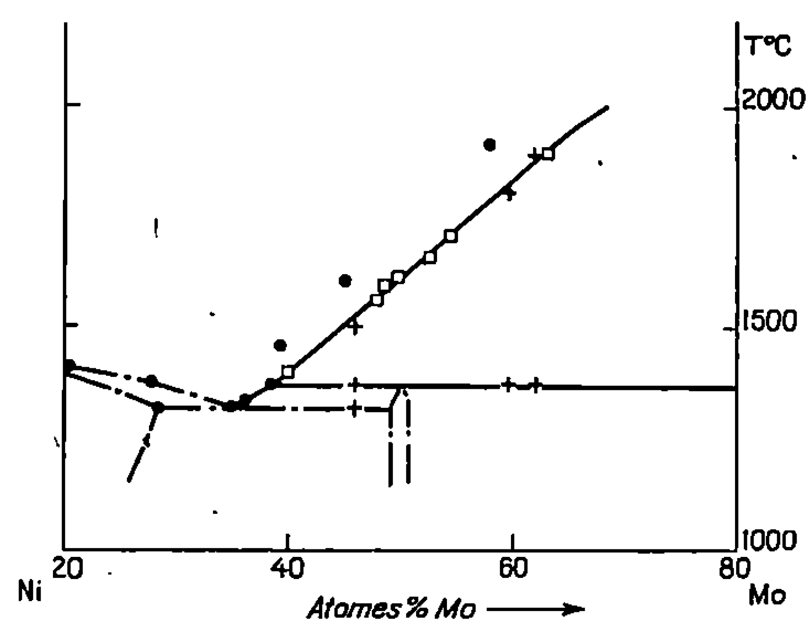


Fig. 3. — Séparation des phases : □ phase liquide : analyse chimique; + Analyse thermique; —- ● d'après Casselton.

binaire le liquidus et le solidus entre 50 et 100 at. % de niobium. Les résultats rassemblés dans le tableau II, conduisent au tracé de la figure 2.

TABLEAU I.

Section à 1400°C.

Composition globale en poids %.			Phase liquide en poids %.			Phase solide en poids %.		
Ni.	Nb.	Mo.	Ni.	Nb.	Mo.	Ni.	Nb.	Mo.
46	0	54	47,85	0	52,15	~1	0	99
40	10	50	46,5	11	42,5	~1	1	98
40	20	40	43	19	38	~1	11	88
40	30	30	42	31	27	~1	22	77
30	40	30	–	–	–	~1	36	63
40	40	20	41	41	18	0	0	0
35	45	20	28,5	47	14,5	~1	44	55
30	50	20	35	52	13	~1	51	48
30	60	10	34	56,5	9,5	~1	69	30
36	64	0	33	67	0	~1,5	98,5	0

TABLEAU II.

Système Ni-Nb
(*entre* 45 *et* 100 at. % Nb).

Séparation des phases.

Température (°C).	Liquidus (at. % Nb).	Solidus (at. % Nb).
1 400	58,50	95,57
1 500	63,55	97,58
1 600	68,20	97,34
1 800	73,64	–
1 900	78,78	–
2 000	81,29	–

Analyse thermique
(Température de transformation °C).

At % Nb.	I.	II.	III.	IV.
47,03	–	–	–	1175
53,66	1280	–	1250	–
54,74	1285	–	–	–
56,89	–	1290	1250	–
59,71	1415	1290	–	–
65,05	1570	1290	–	–
74,98	1800	1290	–	–

TABLEAU III.

Système Ni-Mo
(*entre* 40 *et* 80 at. % Mo).

Séparation des phases.

Température (°C).	Liquidus (At% Mo).
1400	40,0
1560	48,0
1590	48,4
1610	49,6
1660	52,4
1710	54,4
1900	62,8

Analyse thermique
(Température de transformation °C).

At % Mo.	I.	II.	IV.
46,0	1510	1360	1310
59,5	1820	1360	–
62,0	1880	1360	–

I : liquidus; II : palier péritectique; III : Solvus; IV : palier eutectique.

Par ailleurs, dans le système Ni-Mo, nous avons précisé le tracé du liquidus donné par Casselton et Hume-Rothery ([4]). Les points obtenus par séparation électromagnétique, trempe et analyse des phases d'une part, et par analyse thermique d'autre part sont rassemblés dans le tableau III. Le nouveau tracé du liquidus est représenté sur la figure 3.

(*) Séance du 29 juin 1970.

([1]) C. ALLIBERT, J. DRIOLE et E. BONNIER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2277.
([2]) C. ALLIBERT, A. WICKER, J. DRIOLE et E. BONNIER, *Rev. int. Htes Tempér. et Réfract.*, 7, n° 1, 1970, p. 45-50.
([3]) I. I. DUERDEN et HUME-ROTHERY, *J. Less Common Metals*, 11, 1966, p. 381-387.
([4]) R. E. W. CASSELTON et W. HUME-ROTHERY, *J. Less Common Metals*, 7, 1964, p. 212-221.

(*Laboratoire de Thermodynamique
et Physicochimie métallurgiques,
associé au C. N. R. S., E.N.S.E.E.G.,
18, rue Hoche,
38-Grenoble, Isère.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Obtention de l'enthalpie libre de mélange d'une solution de polymères à partir de considérations sur le volume libre.* Note (*) de M. **Jean Dayantis**, transmise par M. Georges Champetier.

Flory et coll. [(1), (2), (3)] ont assez récemment complété l'équation classique de Flory-Huggins de façon à y inclure les contributions dues aux termes d'équation d'état des constituants purs. On peut arriver à un résultat analogue, à partir de considérations simples sur le volume libre disponible dans les constituants purs et la solution. On évite ainsi l'utilisation d'une fonction de partition, nécessairement basée sur un modèle de l'état liquide plus ou moins arbitraire.

1. Calcul du terme entropique. — On admet généralement que le volume libre (différence entre le volume réel et le volume au zéro absolu) est plus faible dans les liquides macromoléculaires que dans les liquides simples. Ceci résulte du fait que les segments des macromolécules ont moins de degrés de liberté que les molécules simples. On arrive à une conclusion analogue quant aux volumes libres à partir de considérations sur les compressibilités. Posons alors

$$(\text{VL})_1 = n_1 V_1 v_1 = \Phi_1 v_1, \tag{1 a}$$

$$(\text{VL})_2 = n_2 V_2 v_2 = \Phi_2 v_2, \tag{1 b}$$

$$\rho = \frac{v_2}{v_1}. \tag{1 c}$$

Dans ces relations n représente le nombre de moles, V le volume molaire, v la fraction de volume libre et Φ le volume total. L'indice 1 représente le solvant et l'indice 2 le polymère. Considérons, à la suite de Hildebrand (4), que (VL) est le volume dans lequel peuvent se mouvoir les centres de gravité des molécules. En admettant une loi d'additivité des volumes libres dans la solution (ce qui revient à ne pas tenir compte du volume d'excès de mélange),

$$(n_1 V_1 + n_2 V_2 \rho)\, v_1, \tag{2}$$

on arrive aisément pour l'entropie de mélange à l'expression suivante :

$$\Delta S = -k\left(n_1 \operatorname{Log}\varphi_1 + n_2 \operatorname{Log}\varphi_2 - n_1 \operatorname{Log}[1 + \varphi_2(\rho - 1)] - n_2 \operatorname{Log}\left[1 + \frac{\varphi_1(\rho - 1)}{\rho}\right]\right), \tag{3}$$

où

$$\varphi_1 = \frac{\Phi_1}{\Phi_1 + \Phi_2} \tag{4 a}$$

et

$$\varphi_2 = \frac{\Phi_2}{\Phi_1 + \Phi_2}. \tag{4 b}$$

Si dans cette expression on fait $\rho = 1$, on obtient la formule de Flory (5). Par ailleurs, les termes contenant ρ expriment : le premier, une diminution de l'entropie de mélange due au fait que par unité de volume les

molécules de solvant ont dans le mélange moins d'espace pour se mouvoir que dans le solvant pur; le deuxième, une augmentation pour des raisons opposées se rapportant au polymère. L'expression (3) est en principe valable pour n'importe quel mélange. Pour les solutions de polymères, $n_1 \gg n_2$ sauf pour les solutions les plus concentrées. Dès lors en ne tenant pas compte de la contribution enthalpique à l'énergie libre de mélange, c'est-à-dire en admettant que la solution est atherme, on obtient pour le paramètre d'interaction χ de Flory-Huggins, la relation

$$\chi = 1 - \rho + \frac{1}{2}\varphi_2(1-\rho)^2 + \frac{1}{3}\varphi_2^2(1-\rho)^3 + \ldots \quad (5)$$

Cette expression montre que χ croît avec la concentration et que pour ces solutions athermes, à la limite de $\varphi_2 = 0$, χ n'est pas nul. Ces deux faits sont qualitativement conformes avec l'expérience.

2. Calcul du terme enthalpique. — Dans la théorie classique du réseau on considère que l'enthalpie de mélange provient de la formation de paires [1, 2] à partir des paires [1, 1] et [2, 2]. L'enthalpie de mélange ΔH est donnée par

$$\Delta H = k T \chi n_1 v_2. \quad (6)$$

Dans le cas des liquides simples il ne devrait pas y avoir de grandes différences entre les fractions de volume libre quand on passe d'un liquide à l'autre; ceci explique le succès de la théorie des solutions régulières, contenant le terme enthalpique (6) pour exprimer les grandeurs thermodynamiques d'excès d'un grand nombre de mélanges de liquides simples. Par contre, les fractions de volume libre diffèrent de manière beaucoup plus importante lorsque l'on considère des systèmes liquide polymérique-liquide simple et par extension des systèmes polymère-solvant. De ce fait, les distances moyennes $\bar{a}_{ii}$ des paires $[i, i]$ dans la solution seront différentes des distances moyennes $\bar{a}_{ii}^0$ dans les constituants purs. En général, on aura $\bar{a}_{11} < \bar{a}_{11}^0$ et $\bar{a}_{22} > \bar{a}_{22}^0$. Les deux processus, contraction des paires [1, 1] et dilatation des paires [2, 2] ont des signes thermiques opposés. Par ailleurs, la relation (3) suppose que les interactions entre molécules sont assez faibles pour que molécules et segments se meuvent librement dans tout le volume libre, ce qui incite à poser, du moins en première approximation :

$$\bar{a}_{11} = \bar{a}_{22} = \bar{a}_{12}. \quad (7)$$

On peut alors admettre que le mélange se fait en trois temps [6] :

a. Le solvant est comprimé du volume Φ_1^0 au volume

$$\Phi_1^m = \Phi_1^0[1 - v_1(1-\varphi_1)(1-\rho)]$$

et le polymère dilaté du volume Φ_2^0 au volume

$$\Phi_2^m = \Phi_2^0[(1 + v_1\varphi_1(1-\rho)].$$

b. Solvant comprimé et polymère dilaté sont mélangés sans changement de volume, avec formation de paires [1, 2], l'énergie et non l'énergie libre d'échange étant égale à Δw_{12}.

c. Le mélange est amené à son volume réel, de façon à tenir compte du volume d'excès.

Contribution a. — Si C_p et C_v sont les chaleurs spécifiques à pression et volume constant d'une mole, nous avons :

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 TV}{K}, \tag{8}$$

α, coefficient de dilatation cubique;
K, coefficient de compressibilité isotherme;
V, volume molaire.

Nous admettrons que cette expression peut être égalée à l'énergie nécessaire pour dilater le polymère du volume Φ_2^0 au volume $\Phi_2^0(1 + \alpha_2)$ ou comprimer le solvant au volume $\Phi_1^0(1 - \alpha_1)$ lorsque l'on passe de T à $T \pm 1$. En effet, tous les degrés de liberté externes et internes sont contenus dans C_v. (Le travail de la pression atmosphérique est négligé.) Dès lors, pour passer du volume Φ_1^0 au volume Φ_1^m il faut fournir l'énergie

$$n_1 I_1 = n_1 \int_T^{T+l} \frac{\alpha_1^2(T)\, V_1(T)\, T}{K_1(T)}\, dT, \tag{9a}$$

où

$$l = \frac{1}{\bar{\alpha}_1}\left(\frac{V_1^m}{V_1^0} - 1\right)$$

et où $\bar{\alpha}_1$ est une valeur moyenne du coefficient de dilatation α_1 dans l'intervalle T, ..., T + l. Une expression analogue est valable pour la dilatation du polymère :

$$n_2 I_2 = n_2 \int_T^{T+m} \frac{\alpha_2^2(T)\, V_2(T)\, T}{K_2(T)}\, dT, \tag{10a}$$

où

$$m = \frac{1}{\bar{\alpha}_2}\left(\frac{V_2^m}{V_2^0} - 1\right). \tag{10b}$$

Contribution b. — Elle est donnée par l'expression usuelle (6) où

$$\chi = \frac{z\Delta w_{12}}{kT}. \tag{11}$$

L'énergie d'échange Δw_{12}, que nous appellerons $I3/z$, est, en négligeant l'effet du volume d'excès sur la distance entre paires, celle qui correspond à la distance $\bar{a}_{11}$.

Contribution c. — Elle est donnée par

$$(n_1 + n_2) I_4 = (n_1 + n_2) \int_T^{T+w} \frac{\alpha_{12}^2(T)\, V_{12}(T)\, T}{K_{12}(T)}\, dT, \tag{11a}$$

où

(11 b) $$w = \frac{1}{\bar{\alpha}_{12}}\left(\frac{\Phi_1^0 + \Phi_2^0 + \Phi^E}{\Phi_1^0 + \Phi_2^0} - 1\right).$$

L'enthalpie de mélange totale, en posant la contribution b égale à $n_1 \varphi_2 I_3$, est donnée par

(12) $$\Delta H = n_1 I_1 + n_2 I_2 + n_1 \varphi_2 I_3 + (n_1 + n_2) I_4.$$

L'évaluation des intégrales I_1 et I_2 est immédiate si on connaît les coefficients de dilatation cubique et de compressibilité ainsi que les volumes molaires en fonction de la température. On devrait obtenir l'intégrale I_4 avec une approximation suffisante à partir de combinaisons linéaires des coefficients précédents, à condition de connaître le volume d'excès.

A partir des relations (3) et (9) on obtient l'enthalpie libre de mélange et les potentiels chimiques des constituants.

La théorie esquissée ici exprime des idées qui, pour la plupart, sont sous-jacentes au formalisme de la théorie de Flory et coll. Elle est d'une certaine manière moins puissante, car le volume d'excès ne peut être évalué à partir des caractéristiques des constituants purs et constitue une donnée expérimentale nécessaire. Cependant, elle ne suppose aucun modèle de structure des liquides et des solutions; la théorie de Prigogine explicitement (7) et celle de Flory implicitement [(1), (2), (3)] supposent toutes les deux un modèle de réseau pour la structure des liquides. Aucune hypothèse n'est faite sur la nature des forces entre molécules, à condition qu'elles soient suffisamment faibles pour ne pas être « solvatantes ». Prigogine suppose des forces radiales et un potentiel de Lennard-Jones. Flory admet une énergie de cohésion inversement proportionnelle au volume et introduit implicitement l'hypothèse (7). Il est probable que l'on aurait une meilleure théorie avec $\bar{a}_{11} \neq \bar{a}_{22} \neq \bar{a}_{12}$. Ceci, ainsi qu'une comparaison plus approfondie entre cet exposé et la théorie de Flory et coll. sortirait du cadre de cette Note qui ne constitue qu'un travail préliminaire.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) P. J. FLORY, R. A. ORWOL et A. VRIJ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3507.
(2) A. ABE et P. J. FLORY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1838.
(3) B. E. EICHINGER et P. J. FLORY, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 2035.
(4) J. H. HILDEBRAND, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 225.
(5) P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, New York, 1953, chap. 12.
(6) Différents processus de mélange à volume constant ont été considérés par R. L. SCOTT, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1241.
(7) I. PRIGOGINE, *The molecular Theory of Solutions*, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1957.

(C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude d'un antimoniate de potassium* $KSbO_3$, 2,2 H_2O *cristallisant en milieu aqueux.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Colin** et **Jean Lefebvre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les solutions d'antimoniate de potassium suffisamment concentrées ($Sb^V \geqq$ 0,1 M) laissent déposer un précipité granuleux de composition $SKbO_3$, 2, 2 H_2O. Ce précipité est cristallisé et il contient au minimum 1,8 H_2O de constitution. L'ensemble de ses propriétés le différencie nettement de l'antimoniate de potassium gommeux qui est amorphe.

Les méthodes d'obtention de l'antimoniate de potassium décrites dans la littérature conduisent à des produits d'aspect et d'hydratation divers. En reprenant des préparations mises au point par Fremy et d'autres auteurs, Knorre et Olschewsky [1] ont montré qu'il n'existe en fait que deux sortes d'antimoniates de potassium pouvant être isolés de solutions aqueuses à température ordinaire. L'un, d'aspect « gommeux », est obtenu par évaporation à sec des solutions, ou en les précipitant par le méthanol; sa composition est voisine de $KSbO_3$, $3H_2O$ lorsqu'il est séché à température ordinaire et de $KSbO_3$, 1,5H_2O à 100°C. L'autre, d'aspect « granuleux », est obtenu à partir de solutions concentrées qu'on laisse évoluer spontanément à température ordinaire; au bout d'un temps assez long se sépare un produit de composition $KSbO_3$, 2,2H_2O (ou $KSbO_3$, 2H_2O à 100°C). Ces deux antimoniates se distinguent aisément par analyse thermogravimétrique, car par chauffage le produit gommeux se déshydrate bien plus facilement que le granuleux.

Récemment, von H. Siebert [2] a montré que le composé gommeux, préparé par précipitation alcoolique suivant la méthode de Jander et Brull [3], est amorphe; nous avons constaté que l'antimoniate du commerce (« Prolabo », « Merck ») l'est également. Le produit granuleux n'ayant fait l'objet d'aucune étude physicochimique de ce genre, il nous a paru intéressant d'en définir les caractéristiques principales : pour cela, nous l'avons examiné aux rayons X, par spectrométries infrarouge et Raman, et nous avons précisé par thermogravimétrie la façon dont il se déshydrate.

Étude physicochimique de l'antimoniate de potassium granuleux. — Ce composé a été obtenu à partir de solutions aqueuses d'antimoniate de potassium suffisamment concentrées ($Sb^V \geqq$ 0,1 M) préparées par dissolution à froid de l'espèce amorphe. Ces solutions laissent déposer lentement un solide adhérant aux parois du récipient, et le phénomène peut être accéléré par agitation ou par addition d'ions K^+.

1° L'examen aux rayons X (*fig.* 1) de l'antimoniate granuleux montre qu'il est cristallisé. Le tableau ci-dessous donne la liste des distances interréticulaires et des intensités relatives des raies :

TABLEAU

d(Å).....	6,95	5,08	4,95	3,85	3,34	2,84	2,41	2,38	2,2	2,125	1,92
$\frac{I}{I_0}$.......	15	95	100	15	30	15 (large)	10	5	10 (large)		10

2° Les spectres infrarouge (*fig.* 2) et Raman (*fig.* 3) sont très riches en bandes d'absorption bien définies, contrairement à ceux de l'espèce amorphe. Les bandes intenses à 1150, 1105 et 1040 cm^{-1} (infrarouge) et 640 cm^{-1} (Raman) correspondent à la présence de liaisons Sb—OH.

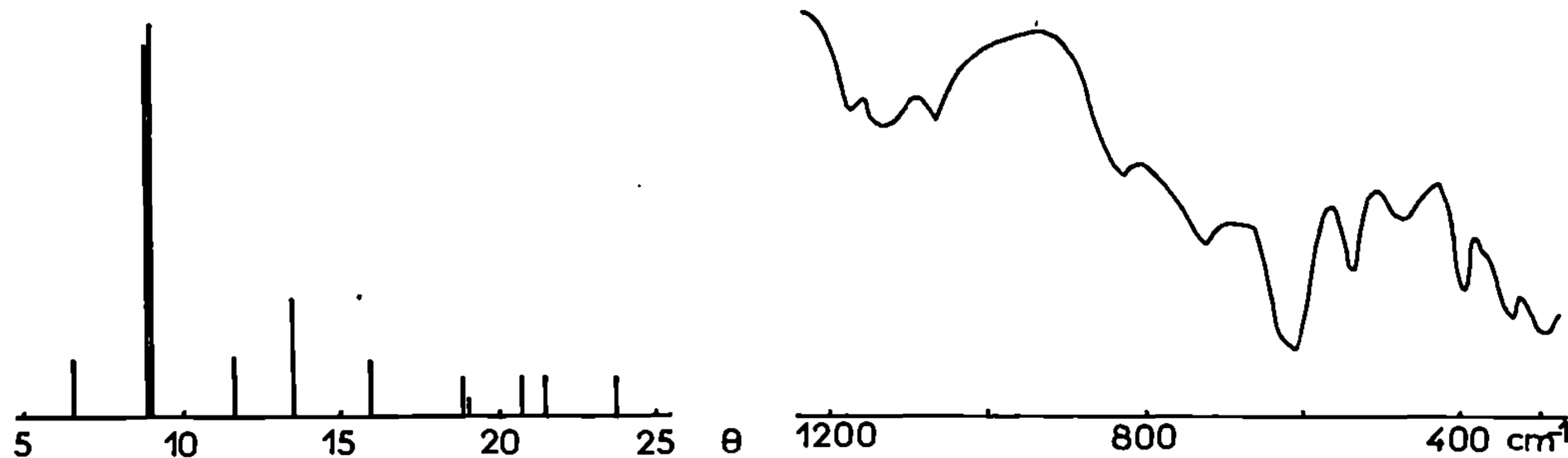


Fig. 1.

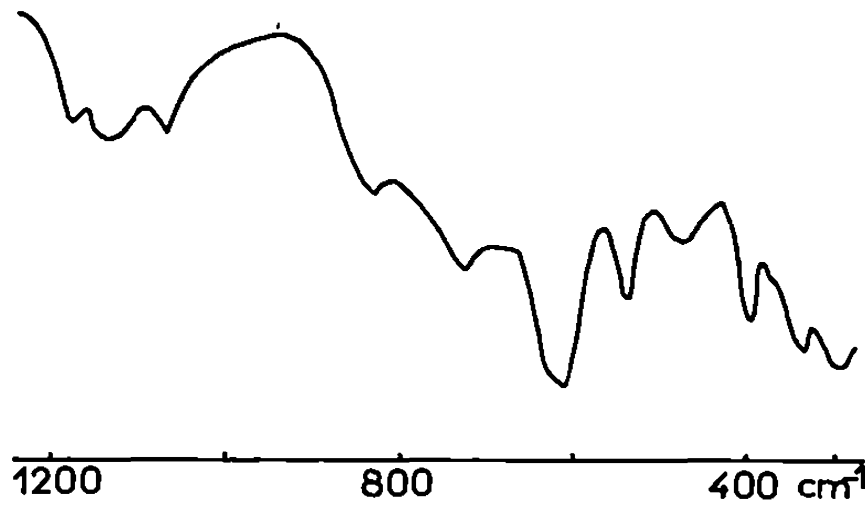


Fig. 2.

Fig. 1. — Spectre de rayons X de $KSbO_3$, 2,2 H_2O.

Fig. 2. — Spectre infrarouge de $KSbO_3$, 2,2 H_2O.

3° L'analyse thermogravimétrique (*fig.* 4) indique trois départs d'eau successifs :

— De la température ordinaire à 180°C, la perte de poids est continue et faible, la composition de l'antimoniate passe de $KSbO_3$, 2,2 H_2O à $KSbO_3$, 1,8 H_2O. Un examen aux rayons X des composés chauffés dans cette zone de température montre en outre que leur structure cristalline n'est pas affectée par ce départ d'eau. On est donc en présence d'une série d'hydrates $KSbO_3$, $x H_2O$ ($1,8 < x < 2,2$) constituant avec l'eau vapeur un système divariant.

— Un départ d'eau important se produit entre 180 et 210°C, conduisant de $KSbO_3$, 1,8 H_2O à $KSbO_3$, 0,6 H_2O, et accompagné d'une démolition totale de la structure cristalline. Ce passage à l'état amorphe n'est cependant pas progressif de 180 à 210°C : l'examen des spectres de rayons X et des spectres infrarouges montre qu'il a lieu entre 180 et 190°C; au-delà de 190°C c'est l'espèce amorphe seule qui se déshydrate.

— La déshydratation se poursuit entre 210 et 450°C pour aboutir à l'antimoniate anhydre, cristallisant dans le système rhomboédrique (type ilménite).

Knorre et Olschewsky ([1]), en constatant la présence de cette eau solidement liée à haute température, avaient suggéré, pour le composé initial, une structure de pyroantimoniate hydraté, $K_2H_2Sb_2O_7, 3H_2O$, en ne considérant comme eau de constitution que celle retenue au-delà de 210°C (environ $1/2 H_2O$ par Sb). Cependant l'étude cristallographique des composés chauffés entre 180 et 190°C nous indique que l'eau partant à ces températures est indispensable à l'existence de l'édifice cristallin et doit être, elle aussi, considérée comme une eau de constitution, responsable

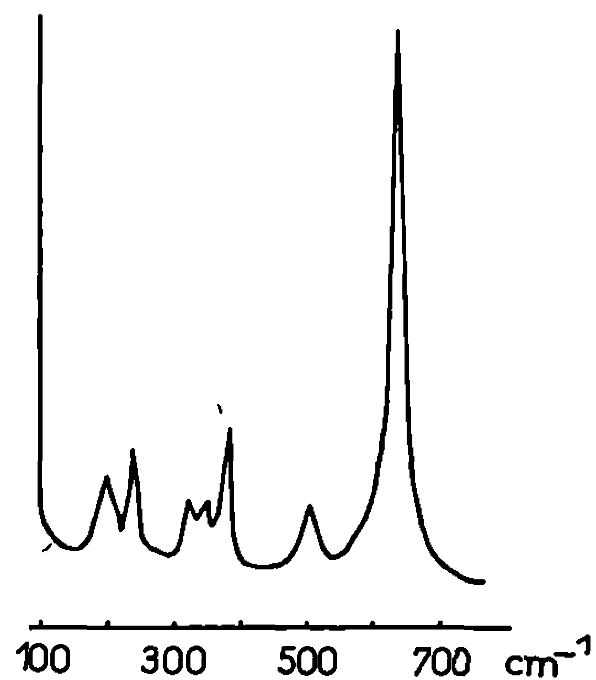


Fig. 3.

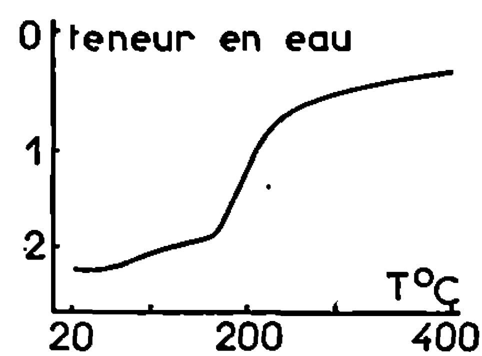


Fig. 4.

Fig. 3. — Spectre Raman de $KSbO_3$, $2,2 H_2O$.

Fig. 4. — Analyse thermogravimétrique de $KSbO_3$, $2,2 H_2O$.

en particulier des bandes d'absorption infrarouge et Raman que nous avons attribuées aux liaisons Sb—OH. On ne peut plus dès lors considérer l'antimoniate de potassium cristallisé comme un pyroantimoniate hydraté. D'autre part, sa teneur en eau est trop faible pour qu'il puisse s'agir de l'hexahydroxoantimoniate $KSb(OH)_6$ suggéré par Pauling ([4]); son spectre infrarouge n'est d'ailleurs pas comparable à ceux des hexahydroxoantimoniates tels $Na Sb(OH)_6$. $Ag Sb(OH)_6$ ou $Li Sb(OH)_6$.

Remarque sur la solubilité des antimoniates amorphes et leur transformation en espèce cristallisée. — Alors que l'antimoniate de potassium cristallisé possède une solubilité bien définie mais relativement faible (0,1 mole par litre d'eau à température ordinaire), il est possible d'obtenir des solutions très concentrées (plusieurs fois molaires) en partant d'un antimoniate amorphe. Cependant ces solutions ne sont pas stables et précipitent à la longue l'antimoniate cristallisé.

On observe de plus un comportement différent suivant le degré d'hydratation initial de l'antimoniate amorphe. Si le produit a été séché à température ordinaire ($KSbO_3, 3H_2O$) la dissolution est assez rapide et la cristallisation relativement lente. Si le produit est partiellement déshydraté

par chauffage (une déshydratation se produit aussi spontanément à température ordinaire après un long temps de conservation), la dissolution est plus lente que précédemment mais la cristallisation commence beaucoup plus tôt.

L'antimoniate fourni par le commerce, en particulier par « Merck », semble appartenir à la deuxième catégorie car il n'est pas cristallisé et sa teneur en eau est voisine de $2 H_2O$. En mettant cet antimoniate en contact avec l'eau et en suivant son comportement en fonction du temps, nous avons observé, dès les premières heures d'agitation, l'apparition d'une certaine quantité de produit cristallisé mis en évidence par l'étude infrarouge du solide. Bien que cette cristallisation ait lieu plus rapidement qu'en phase homogène, elle n'est toutefois pas immédiate et on observe simultanément une dissolution importante de l'espèce amorphe : la concentration de Sb^V commence par croître, passe par un maximum ($C_{Sb} = 0{,}8$ M) au bout de 16 h de contact, puis décroît jusqu'à atteindre au bout de 3 jours un palier ($C_{Sb} = 0{,}1$ M) correspondant à la solubilité de l'espèce cristallisée.

En conclusion, il paraît plus intéressant de partir d'une suspension du produit amorphe plutôt que d'une solution homogène, si l'on désire préparer des quantités importantes d'espèce cristallisée en un temps raisonnable, d'autant plus que l'antimoniate amorphe du commerce contient des traces d'espèce cristallisée qui amorcent la cristallisation de l'ensemble.

Mme Carpentier, chimiste au C.N.R.S., a participé à cette étude.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) KNORRE et OLSCHEWSKY, *Chem. Ber.*, 18, 1885, p. 2353.
(2) VON H. SIEBERT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 301, 1959, p. 161.
(3) JANDER et BRULL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 158, 1926, p. 321.
(4) L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 1895.

(*Laboratoire de Chimie III,*
Faculté des Sciences de Paris,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la purification poussée du molybdate d'ammonium par résines échangeuses d'ions et l'obtention de molybdène très pur.* Note (*) de MM. **Gérard Lorang, Vu Quang Kinh** et **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont mis au point un procédé de purification du molybdate d'ammonium par échangeurs d'ions « Dowex » en milieu acide chlorhydrique. Ce procédé permet la séparation du molybdène de la plupart des éléments métalliques, en particulier du tungstène. Le molybdate purifié est ensuite réduit en métal par l'hydrogène.

Dans une communication antérieure ([1]), nous avons présenté l'adsorption des éléments par les résines « Dowex » en milieux oxychlorure de molybdène et molybdate d'ammonium. Nous exposons dans cette Note une méthode de purification du molybdate à l'aide de ces résines, technique qui s'est révélée très efficace dans le raffinage de plusieurs métaux : le fer, le nickel, le cuivre et le cobalt [([2]) à ([5])].

Parmi les impuretés du molybdène, le tungstène se trouve en teneur relativement importante et ne peut s'éliminer ni par fusion sous vide, ni même par fusion de zone. A titre indicatif, nous donnons les teneurs des impuretés principales dans le molybdène issu d'un paramolybdate d'ammonium industriel, en 10^{-6} :

W = 80, Ni = 28, Al = 21, Cr = 21, Fe = 15, Cu = 4, Mn = 4.

Diverses études à des fins analytiques ont été consacrées à la séparation par résines entre le molybdène et le tungstène dans différents milieux [([7]), ([8])], mais ces travaux renseignent peu sur le milieu molybdate que nous avons choisi pour la purification. Les solutions utilisées sont concentrées en sel et sont en outre additionnées d'eau oxygénée. L'adsorption des éléments par les résines se trouve ainsi fortement modifiée. L'eau oxygénée est un agent oxydant et complexant qui s'est révélé déterminant pour la séparation molybdène-tungstène.

Notre traitement portera sur les solutions de paramolybdate d'ammonium de formule $(NH_4)_6Mo_7O_{24}, 4H_2O$. Ce sel a été choisi car il représente un produit industriel entrant dans l'élaboration du métal. En outre, il est très soluble dans les solutions chlorhydriques. Sa solubilité est de 91 g Mo/l à 0,1 N HCl. Elle passe par un minimum de 17 g Mo/l à 0,3 N HCl et augmente ensuite rapidement. A 4 N HCl, elle atteint 88 g Mo/l. Nous avons déterminé cette solubilité par traceur radioactif $^{99}_{42}Mo$ et également par dosage chimique ([6]) du molybdène dans les solutions.

Nous opérons la purification en deux étapes successives, la première est un échange anionique et la seconde, un échange cationique. La première étape est illustrée par le chromatogramme de la figure 1 indiquant le déplacement sur la colonne de « Dowex » 1×8, des éléments adsorbés.

On y distingue quatre phases essentielles :

1. Fixation de la matrice de molybdène et de certaines impuretés dont le tungstène. On fait passer dans la colonne une solution concentrée de molybdate à 4 N HCl additionnée de 1 % H_2O_2. Les coefficients de partage λ_v de Mo^{VI} et de W^{VI} sont alors respectivement 40 et 240.

2. Élution de W^{VI} par HCl 4 N dont le volume est égal à 12 fois le volume du lit de résine v^R. Dans cette opération, on élimine également les

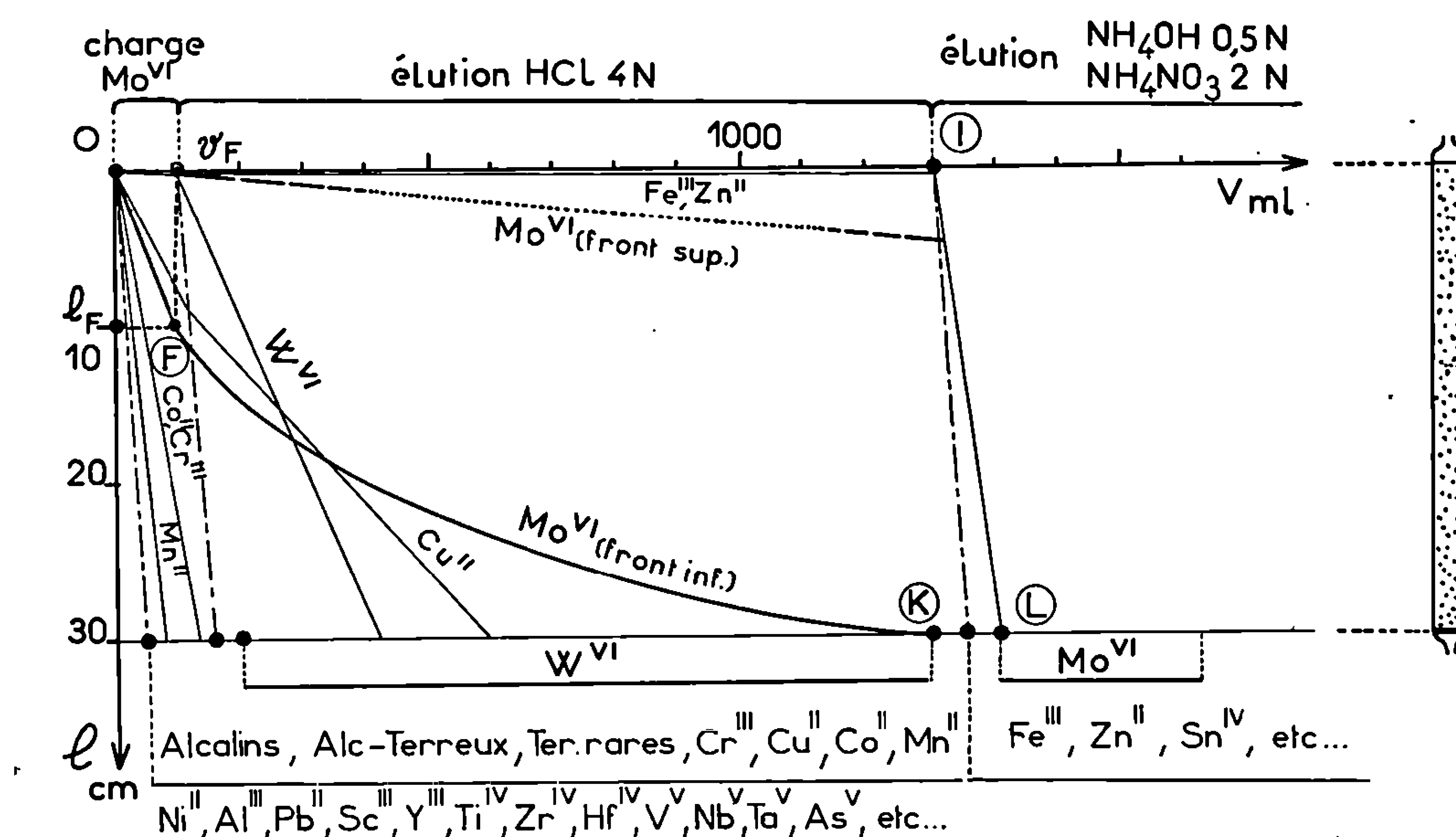


Fig. 1. — Chromatogramme représentant la progression des éléments adsorbés dans les différentes phases de l'échange anionique sur résine « Dowex » 1 × 8.

éléments ayant un coefficient de partage inférieur ou égal à celui de W^{VI} ($\lambda_W = 4$) : les alcalins, les alcalino-terreux, les terres rares, ainsi que Al, Co, Cr, Cu, Hf, Ni, Mn, Pb, Ti, V, Zr, etc. [8 b]. En vue d'une vérification expérimentale, nous avons établi à l'aide des traceurs radioactifs, les courbes d'élution de W, Co, Cr, Mn et Cu (*fig.* 2).

3. Élution de Mo^{VI} par une solution de NH_4NO_3 2 N ; NH_4OH 0,5 N dont le volume est égal à 2 v_R. La solution effluente est alors basique (pH $\simeq$ 8), étant chargée en ions NH_4^+.

4. Plusieurs lavages sont nécessaires pour régénérer la résine et éliminer les traces de molybdène restant fixées. Ces traces proviennent de la formation de polymolybdates [7 a] ou de la réduction partielle en espèces molybdiques pentavalentes (bleus de molybdène) due à la chute de l'acidité au front d'élution de Mo^{VI} sur la colonne. On utilise à cet effet successivement des volumes d'acide HCl 0,5 N et HCl 12 N égaux à 2 v_R.

La seconde étape d'échange cationique sur « Dowex » 50 W×8 nous est imposée par la présence de nitrate d'ammonium dans la solution effluente précédente. Ce composé ayant un caractère explosif est gênant pour les opérations d'évaporation précédant la réduction du molybdate en métal.

Après échange anionique, la solution molybdique est basique, de sorte que plusieurs espèces molybdiques peuvent alors y coexister. Afin de rendre négligeable l'absorption de Mo^{VI} par la résine cationique, le molyb-

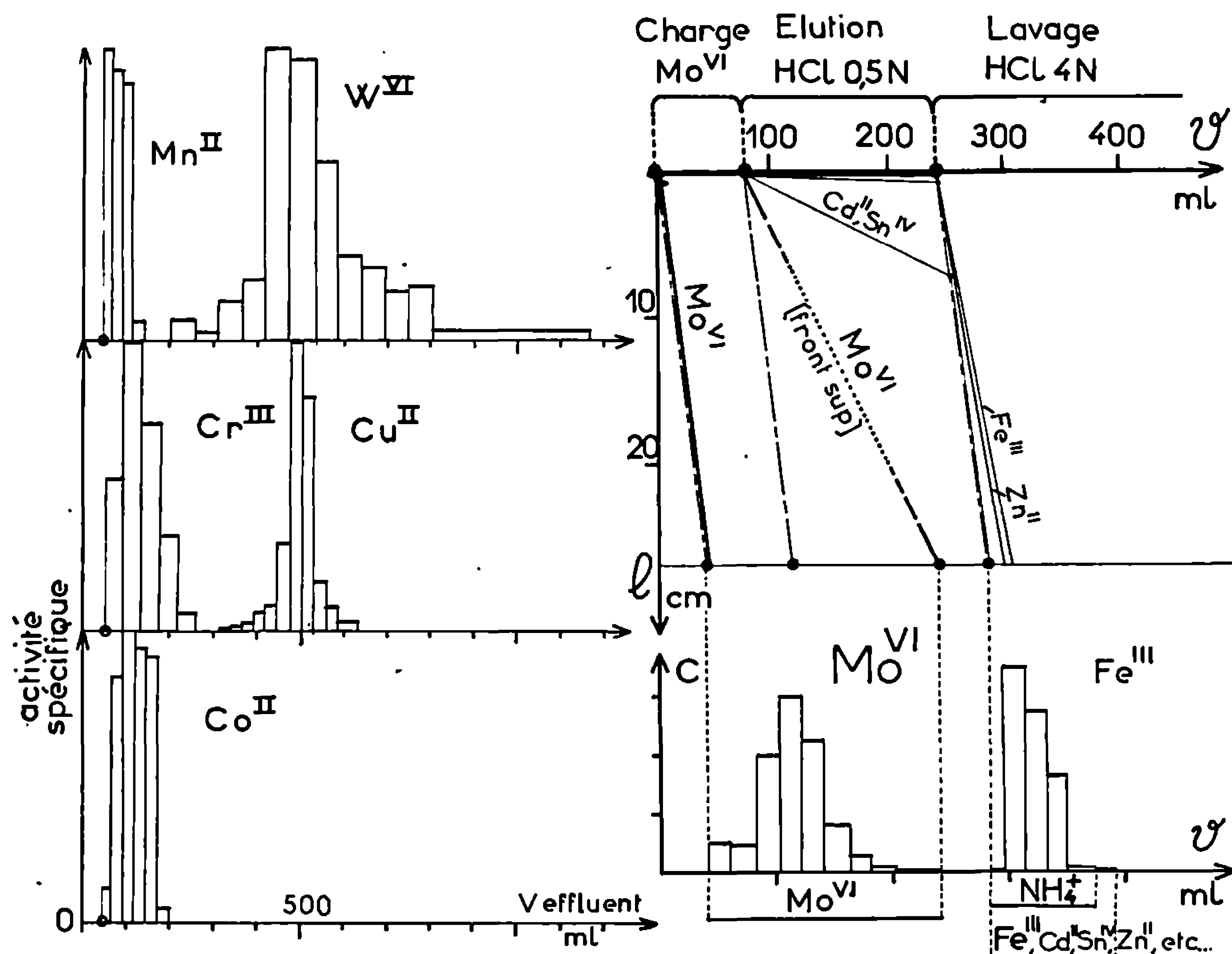


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Courbes d'élution de W^{VI}, Cr^{III}, Mn^{II}, Co^{II} et Cu^{II} par HCl 4 N sur résine « Dowex » 1×8.

Fig. 3. — Chromatogramme de purification de Mo^{VI} sur résine cationique « Dowex » 50W ×8 et courbes d'élution de Mo^{VI} et Fe^{III} par HCl 0,5 N et HCl 4 N respectivement.

dène est complexé sous forme anionique par une nouvelle addition de 1 % H_2O_2 à la solution.

On distingue dans cette seconde étape les trois phases suivantes (*fig.* 3) :

1. Passage de la solution molybdique sur résine « Dowex » 50 W×8, préalablement mise en position H^+ par HCl 0,1 N.

2. Récupération de Mo^{VI} après la sortie de la solution interstitielle v_i. Cette récupération est assurée par une solution éluante HCl 0,5 N de

volume v_R. Nous avons vérifié l'absence d'ions NH_4^+ dans la solution effluente par le test de Nessler ([10]). Les impuretés telles que Fe^{III}, Zn^{II}, Cd^{II}, Sn^{IV}, Sn^{II} restent fixés dans la résine. L'échange cationique apporte ainsi une purification supplémentaire.

3. Régénération de la résine par lavage avec HCl 4 N de volume $2\,v_R$.

La solution molybdique purifiée est ensuite évaporée à sec. Les produits obtenus, formant un mélange d'oxydes et d'oxychlorures de molybdène, sont soumis à une réduction dans l'hydrogène. Cette opération se réalise en deux stades. On chauffe d'abord le produit à 480°C, température pour laquelle le trioxyde est réduit en bioxyde. On évite ainsi une perte due à la présence de trioxyde volatil (dès 700°C). Le bioxyde subit ensuite une réduction à 900°C qui le transforme en métal, sous forme de poudre. Nous avons contrôlé la pureté du molybdène essentiellement par l'analyse du tungstène, selon le schéma mis au point dans notre Centre par Fedoroff ([9]). La teneur de cette impureté est de $0,4.10^{-6}$ dans le métal ainsi purifié, ce qui correspond à un taux de purification de 200 environ.

Ce procédé de purification par échange d'ions peut s'appliquer à une production plus importante de molybdène. Dans les conditions optimales, la méthode peut fournir environ 500 g de molybdène pur par 10 kg de résine sèche « Dowex » 1×8 à chaque cycle d'échange d'ions.

(*) Séance du 29 juin 1970.

([1]) Vu Quang Kinh, G. Lorang, M. Nardin, et J. P. Langeron, *Journées Métallurgiques d'Automne*, Paris, octobre 1969.

([2]) Vu Quang Kinh, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 65, 1968, p. 49.

([3]) Nardin, Wache et Vu Quang Kinh, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 66, 1969, p. 311.

([4]) Le Héricy, Nardin et Vu Quang Kinh, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 224.

([5]) Dubois, Rocquet, Nardin et Vu Quang Kinh, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 66, 1969, p. 683.

([6]) H. J. Hoenes et K. G. Stone, *Talanta*, 4, 1960, p. 250.

([7]) (*a*) Strelow et Bothma, *Anal. Chem.*, 39, 1967, p. 595; (*b*) Strelow, *J. South Afric. Chem. Inst.*, XIV, 1961, p. 51.

([8]) (*a*) Nelson et Michelson, *J. Chromat.*, 25, 1966, p. 25; (*b*) Nelson et Kraus, *Proc. Int. Conf. Peaceful Uses Atom. Energy*, Genève, 7, 1956, p. 113; (*c*) Kraus, Nelson et Moore, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 1955, p. 3972.

([9]) M. Fedoroff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8 1968, p. 3451; 3, 1970, p. 1233; *Thèse Doct. Sci.*, Paris, 1970, C. N. R. S., A. O. 4655.

([10]) R. H. A. Crawley, *Anal. Chim. Acta*, 7, 1952, p. 63.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, C.N.R.S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Substitution des ions* Sc^{3+} *et* Sn^{4+} *aux ions* Fe^{3+} *de* Fe_2CuO_4. Note (*) de MM. **Jean-Claude Tellier** et **Michel Lenglet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les ions Fe^{3+} du ferrite cuivrique peuvent être partiellement remplacés par les ions Sc^{3+} et Sn^{4+}, les taux de substitution limite correspondants étant respectivement 7 et 4 %. Les échantillons refroidis lentement présentent la déformation quadratique. La variation du moment magnétique moléculaire confirme l'affinité des ions Sn^{4+} et Sc^{3+} pour les sites octaédriques.

Dans le but de poursuivre l'étude de la substitution d'ions trivalents et tétravalents aux ions ferriques du ferrite cuivrique [(1) à (6)], nous avons entrepris l'examen magnétique et structural des composés mixtes de formule générale :

(A) $Fe^{3+}_{2(1-s)}Sc^{3+}_{2s}Cu^{2+}O^{2-}_4$ $(0 \leq s \leq 0{,}07)$,

(B) $Fe^{3+}_{2(1-s)}Sn^{4+}_{s}Cu^{2+}_{1+s}O^{2-}_4$ $(0 \leq s \leq 0{,}04)$.

Les techniques de préparations et d'études ont été exposées dans nos précédentes Notes [(4), (5), (6)].

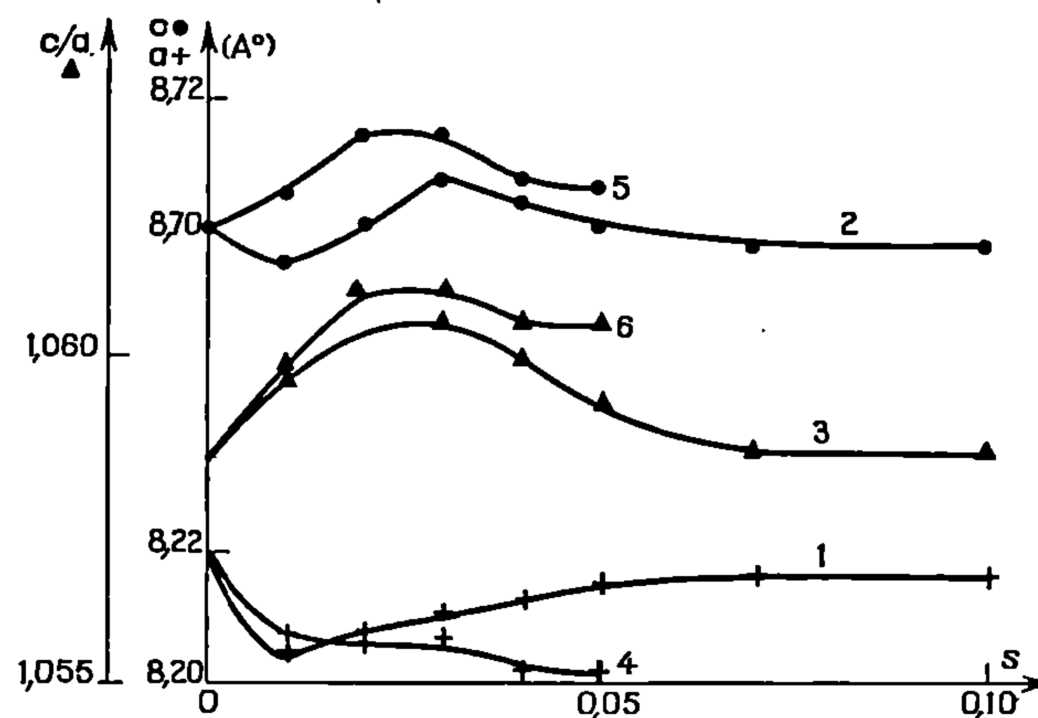


Fig. 1.

Les diagrammes de diffraction X de tous les ferrites mixtes refroidis lentement à partir de 800°C à la vitesse de 10°C/h présentent la déformation quadratique.

Les variations des paramètres *a*, *c* et du rapport *c*/*a* en fonction du taux de substitution *s* dans le cas des ferrites mixtes refroidis lentement contenant les cations Sc^{3+} et Sn^{4+} sont respectivement représentées par les courbes 1-2-3 et 4-5-6 de la figure 1.

Les courbes 1 des figures 2 et 3 reproduisent les variations de la température du point de Curie et du moment magnétique moléculaire expérimental en fonction de s dans le cas des échantillons substitués au scandium; les courbes 2 correspondent aux échantillons substitués à l'étain.

En supposant d'après la théorie de Néel ([7]) un antiparallélisme complet entre les moments des ions des sites A et B et en attribuant aux composés mixtes les formules développées usuelles (x, nombre d'ions M^{n+} en A;

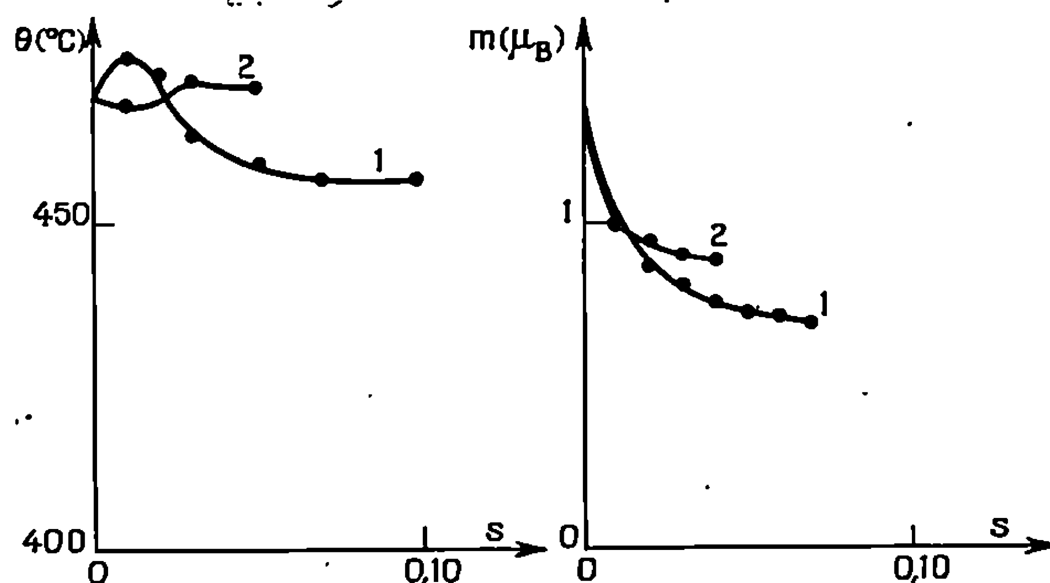


Fig. 2. Fig. 3.

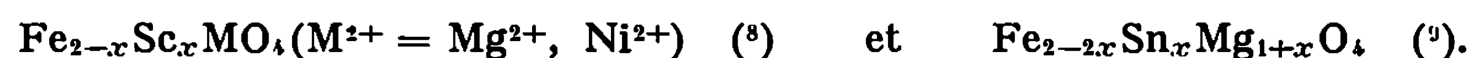
y, nombre d'ions Cu^{2+} en A), le moment magnétique moléculaire à saturation s'exprime par les relations

(A) $$m = 1 + 10x + 8y - 10s,$$

(B) $$m = 1 + 10x + 8y - 9s$$

(le moment magnétique de Cu^{2+} a été pris égal à $1\,\mu_B$).

Les valeurs expérimentales du moment moléculaire des composés substitués indiquent la préférence des ions Sn^{4+} et Sc^{3+} pour les sites octaédriques. Un tel comportement a été observé dans les systèmes



$Fe_{2-x}Sc_xMO_4 (M^{2+} = Mg^{2+}, Ni^{2+})$ ([8]) et $Fe_{2-2x}Sn_xMg_{1+x}O_4$ ([9]).

Conclusions. — Les composés $SnCu_2O_4$ et Sc_2CuO_4 ne peuvent être isolés à l'état pur; néanmoins, la substitution du fer par l'étain et le scandium dans le ferrite cuivrique est possible, les taux de substitution limite étant respectivement 4 et 7 %. Les ferrites mixtes refroidis lentement sont quadratiques.

La variation du moment magnétique moléculaire en fonction de la teneur en ion étranger montre la préférence des ions Sn^{4+} et Sc^{3+} pour les sites octaédriques.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) C. Delorme, *Thèse*, Grenoble, 1956.
(2) H. Ohnishi et T. Teranishi, *J. Phys. Soc. Jap.*, 16, 1961, p. 35.
(3) G. Blasse, *Thèse*, Leyde, 1964.

([4]) M. LENGLET et J. C. TELLIER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 525.
([5]) M. LENGLET et J. C. TELLIER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1593.
([6]) M. LENGLET et J. C. TELLIER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1864.
([7]) L. NÉEL, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137.
([8]) A. P. GORJAGA, N. V. VOLKOVA, B. I. POKROVSKIJ, V. L. CECERNIKOV, A. V. PECENNIKOV et L. N. KOMISSAROVA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Mater.*, 11, n° 3, 1967, p. 2052.
([9]) J. C. TELLIER, *Thèse*, Paris, 1966.

(*Laboratoire de Travaux pratiques*
de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier,* 75-*Paris,* 5e
et *Laboratoire de Métallurgie et Chimie*
du Solide
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* K_2LiCrF_6-WO_3 : *Nouvelle phase du type bronze hexagonal de tungstène.* Note (*) de MM. **Alain Védrine**, **Gilbert Baud** et **Jean-Pierre Besse**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système K_2LiCrF_6-WO_3 révèle l'existence d'une phase hexagonale de formule $K_x(Li_{0,5x}Cr_{0,5x}W_{1-x})O_{3-3x}F_{3x}$ avec $0,22 < x < 0,33$, du type bronze hexagonal.

Des travaux précédents consacrés aux pérovskites à maille octuple du type $A^{I}_{2}B^{I}B^{III}F_{6}$ ont montré :

— d'une part, la possibilité de remplacer le métal trivalent B^{III} par un métal hexavalent, l'équilibre des charges étant maintenu par une substitution partielle des ions fluorures par des ions oxydes [(1), (2)];

— d'autre part, la possibilité de substituer simultanément les cations B^{I} et B^{III} par un cation divalent à condition que ce dernier soit de taille voisine [(3), (4)].

On pouvait donc penser que le tungstène VI, de rayon ionique comparable à ceux du lithium et du chrome, se substituerait facilement à ceux-ci dans les sites octaédriques de la maille pérovskite.

Pour le vérifier, nous avons étudié le système K_2LiCrF_6-WO_3, dans lequel la substitution W—Li,Cr entraîne de plus la création de lacunes cationiques en sites A. Signalons au passage que K_2LiCrF_6, préparé à partir du mélange dans les proportions 1-2 de Li_3CrF_6 et K_3CrF_6, est à notre connaissance un composé nouveau, de structure pérovkite ordonnée, avec $Z = 4$ et $a = 8,00_4$ Å.

Les produits sont préparés par réaction dans l'état solide de K_2LiCrF_6 et WO_3, pulvérisés, comprimés sous 10 kbars et chauffés sous vide à 550°C. Plusieurs broyages et recuits successifs sont nécessaires pour obtenir des réactions complètes.

La réaction entre K_2LiCrF_6 et WO_3 ne conduit pas à une solution solide déficitaire en cations de structure pérovskite cubique, mais à une phase hexagonale de formule $K_x(Li_{0,5x}Cr_{0,5x}W_{1-x})O_{3-3x}F_{3x}$. Son domaine d'homogénéité s'étend de $x = 0,22$ à $x = 0,33$. Les diagrammes de poudre obtenus sont isotypes de ceux présentés par les bronzes hexagonaux de tungstène K_xWO_3 (4); à l'exception toutefois d'une raie d'intensité faible qui oblige à quadrupler le paramètre *a*. Une telle surstructure a déjà été observée dans les composés $K_xWO_{3+x/2}$ [(5), (6)] et $K_x(M_xW_{1-x})O_3$ (7) avec M = Ta ou Nb. Une étude cristallographique plus poussée s'avère nécessaire pour expliquer cette surstructure.

Le tableau I consigne, pour la composition $K_{0,33}(Li_{0,105}Cr_{0,165}W_{0,67})O_2F$ les distances interréticulaires observées et calculées ainsi que les indices des plans de diffraction. Nous donnons également l'indexation correspondant à la maille hexagonale simple.

TABLEAU I.

Diffractogramme de rayons X de $K_{0,33}(Li_{0,165}Cr_{0,165}W_{0,67})O_2F$.

d_{hkl} (obs.).	d_{hkl} (calc.).	I.	*hkl.* A = 4*a* = 29,20 Å.	*hkl.* *a* = 7,30 Å.
6,330.....	6,322	37	4 0.0	1 0.0
3,817.....	3,817	49	0 0.2	0 0.2
3,651.....	3,650	12	4 4.0	1 1.0
3,271.....	3,268	54	4 0.2	1 0.2
3,160.....	3,161	100	8 0.0	2 0.0
2,639.....	2,638	21	4 4.2	1 1.2
2,435.....	2,435	54	8 0.2	2 0.2
2,390.....	2,389	5	8 4.0	2 1.0
2,315.....	2,319	5	5 5.2	–
2,104.....	2,107	5	12 0.0	3 0.0
2,024.....	2,025	8	8 4.2	2 1.2
1,913.....	1,909	7	0 0.4	0 0.4
1,842.....	1,844	15	8 8.0	2 2.0
1,825.....	1,827	18	4 0.4	1 0.4
1,689.....	1,688	10	4 4.4	1 1.4
1,646.....	1,647	18	8 8.2	2 2.2
1,635.....	1,634	21	8 0.4	2 0.4

Les paramètres de maille aux limites de la phase sont :

$x = 0,33$; $a = 7,30$ Å, $c = 7,63_5$ Å; A = 29,20 Å;
$x = 0,22$; $a = 7,30_7$ Å, $c = 7,66$ Å; A = 29,23 Å.

Il faut noter que la valeur du paramètre a, comme dans le cas de K_xWO_3 et de $K_x(Ta_xW_{1-x})O_3$, décroît lorsque x augmente, dans des proportions bien moindres cependant, comparables à celles observées dans le cas des phases $Tl_x(Nb_xW_{1-x})O_3$ (8).

Le tableau II indique, à titre de comparaison, la structure cristalline et l'étendue des phases

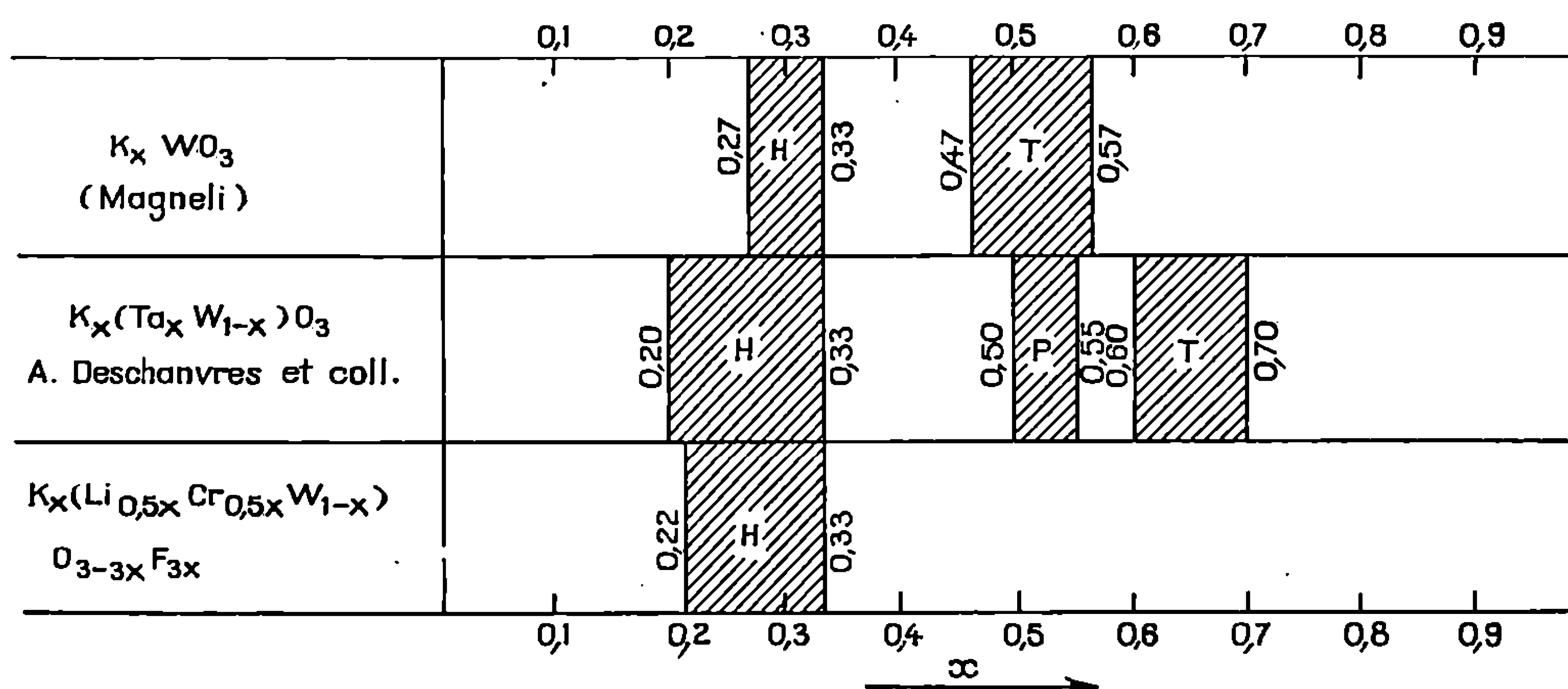

K_xWO_3, $K_x(Ta_xW_{1-x})O_3$ et $K_x(Li_{0,5x}Cr_{0,5x}W_{1-x})O_{3-3x}F_{3x}$.

Dans le système K_2LiCrF_6-WO_3 seule apparaît la phase hexagonale. Or les phases quadratiques type bronze de tungstène ou pyrochlores, signalées par A. Deschanvres et coll. peuvent également apparaître dans le cas de systèmes fluorés [(9) à (12)] ou oxyfluorés [(12), (13), (14)] récemment décrits. Des essais effectués à des températures plus élevées pour retrouver des phases analogues se sont révélés négatifs. La substitution du tungstène par deux ions différents conjointement à celle de l'oxygène par le fluor semble donc introduire des conditions restrictives.

Une étude comparative, actuellement en cours, sur les systèmes formés par WO_3 avec, d'une part, les pérovskites ordonnées $A^I_2B^IB^{III}F_6$ (A^I, B^I = alcalins; B^{III} = métal trivalent), d'autre part les pérovskites

TABLEAU II.

Structure cristalline et étendue des phases
K_xWO_3, $K_x(Ta_xW_{1-x})O_3$ *et* $K_x(Li_{0,5x}Cr_{0,5x}W_{1-x})O_{3-3x}F_{3x}$.



H : structure hexagonale; P : structure pyrochlore; T : structure quadratique.

simples ABF_3 (A = alcalin; B = Ni, Co) devrait permettre de déterminer les facteurs conditionnant l'existence des différentes phases susceptibles de se former dans de tels systèmes.

(*) Séance du 6 juillet 1970.
(1) A. Védrine, J. P. Besse et G. Baud, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 709.
(2) A. Védrine, Communication privée.
(3) J. P. Besse, M. Capestan et A. Védrine, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 764.
(4) A. Magneli, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 315.
(5) P. Caillet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1986.
(6) A. Deschanvres, C. Desgardin, B. Raveau et J. C. Thomazeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4537.
(7) A. Deschanvres, M. Frey, B. Raveau et J. C. Thomazeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3519.
(8) A. Deschanvres, C. Michel et B. Raveau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4805.
(9) A. Tressaud, R. de Pape et J. Fortier, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 726.
(10) A. Tressaud, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1969.
(11) D. Babel, C. Pausewang et W. Vierahn, *Z. Naturforschg.*, 22 B, 1967, p. 1219.
(12) C. Jacoboni, G. Courbion, J. L. Fourquet, C. Gauthier et R. de Pape, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1455.
(13) R. de Pape, C. Gauthier et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 803.
(14) R. de Pape, J. L. Fourquet et C. Gauthier, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1298.

(*Service de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
17, *rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Analyse comparée des résultats spectroscopiques de l'acide phosphoreux et des phosphites* $MH(HPO_3)$ *et* $M_2(HPO_3)$. Note (*) de MM. **Gérard Brun** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'utilisation des résultats obtenus au cours de différentes études par spectroscopie infrarouge et Raman de l'acide phosphoreux $H_2(HPO_3)$ et des phosphites mono et dimétalliques permet des comparaisons relatives à la structure électronique de ces composés.

Les études spectroscopiques concernant l'anion phosphite ont généralement considéré celui-ci comme possédant une symétrie ternaire [(1), (7)]. Cela est vrai pour les phosphites dimétalliques mais comme nous l'avons vu (9), n'est plus qu'une approximation grossière dans le cas des phosphites monométalliques et de l'acide lui-même. Les distances interatomiques fournies par les études cristallographiques permettaient de le prévoir :

$Cu(HPO_3)$, $2H_2O$ (3).		$LiH(HPO_3)$ (3).		$H_2(HPO_3)$ [(4) (5)].		
$P-O_1$...	1,514	$P-O_1$......	1,511	P—O(H)...	1,526	1,544
$P-O_2$...	1,498	$P-O_2$......	1,498	P—O*.....	1,451	1,485
$P-O_3$...	1,516	P—O(H)...	1,563	P—O(H)...	1,532	1,552

L'observation des résultats obtenus en diffusion Raman sur des échantillons en solution à 30 % le confirme (tableau I).

TABLEAU I.

$H_2(HPO_3)$.	$KH(HPO_3)$.	$K_2(HPO_3)$.	Attributions en C_{3v}.
2 450 F	2 395 F	2 325 F	$\nu_s(PH)\,A_1$
1 180 f	1 170 tf	1 080 f	$\nu(PO_3)\,E$
1 070 Tf	1 070 Tf	–	–
1 030 F	1 035 f	1 032 f	$\nu(PH)\,E$
1 015 ép	1 018 tf	–	–
940 Tf	910 F	985 TF	$\nu_s(PO_3)\,A_1$
535 f	550 f	–	$\delta_s(PO_3)\,A_1$
435 F	440 F	470 f	$\delta(PO_3)\,E$

Il y a des différences de longueur de liaison P—O dans l'état solide. La multiplicité des raies de diffusion et leurs intensités relatives montrent qu'elles existent aussi dans la solution.

Il en est résulté dans nos calculs différentes constantes de force pour les différentes liaisons P—O. Les constantes de force peuvent être reliées à la multiplicité de liaison par la relation de Gordy (6) :

$$N = \frac{f - 0,3}{1,67}\left(\frac{X_A X_B}{d^2 AB}\right)^{-\frac{3}{4}},$$

où N, multiplicité de la liaison AB; *f*, constante de force de la liaison AB; X, électronégativité des atomes A et B; *d*, distance A-B.

Nous avons fait les calculs en utilisant l'échelle d'électronégativité d'Alfred Rochow. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II :

TABLEAU II.

Liaison PO.	Distance (Å).	*f* (mdyne/Å).	Multiplicité de liaison.
H_3PO_3	1,47	8,8	2,0
	1,54	6,6	1,58
LiH_2PO_3	1,50	7,75	1,8
	1,56	5,8	1,4
$BaHPO_3$ (1)	1,51	6,4	1,50

Dans le cas des phosphites dimétalliques toutes les liaisons P—O seraient de multiplicité semblable, 1,50 si on se base sur les distances et les constantes de forces indiquées par K. Russel (1) pour $BaHPO_3$. Dans le cas de l'acide on aurait une liaison P—O de multiplicité 2 et deux liaisons P—O(H) de multiplicité 1,58. Pour le phosphite monométallique, la liaison P—O(H), qui est aussi la plus longue, serait de multiplicité 1,4 et les deux liaisons PO seraient de multiplicité 1,8.

Parallèlement, on doit noter une modification de la liaison P—H qui se manifeste par un glissement de fréquence de la vibration symétrique ν_s(PH) depuis le sel neutre jusqu'à l'acide. Le tableau suivant permet de comparer les valeurs des fréquences et celles des constantes de force (mdyne/Å) correspondantes :

	$H_2(HPO_3)$.	$KH(HPO_3)$.	$K_2(HPO_3)$.
ν_s(PH) (cm^{-1})	2 450	2 395	2 325
f (md/Å)	3,57	3,3	(3,07)

La valeur indiquée pour *f* dans le sel $K_2(HPO_3)$ résulte de l'étude effectuée par Muray et Nickless (7). La seule longueur de liaison P—H que l'on ait mesurée est celle donnée par Loopstra, égale à 1,39 Å, dans l'acide H_2PO_3H. Dans le cas du sel monométallique et du sel dimétallique elle devrait être légèrement plus grande. Utilisant la relation générale de Ch. Douglas (8),

$$kr^6 = C,$$

k, constante de force; *r*, longueur de liaison.

On obtiendrait respectivement 1,40 et 1,41 Å pour les longueurs P—H des composés $KH(HPO_3)$ et $K_2(HPO_3)$.

En conclusion, l'utilisation des résultats obtenus au cours des différentes études par spectroscopie infrarouge et Raman de l'acide phosphoreux H_3PO_3 et des phosphites monométalliques MH_2PO_3 nous permet de faire des comparaisons relatives à la structure électronique de ces composés. Il apparaît une certaine facilité de déformation du groupement « HPO_3 » qui,

possédant une symétrie quasi ternaire dans les sels dimétalliques, ne présente qu'un plan de symétrie dans les sels monométalliques et l'acide lui-même.

La liaison P—H voit sa constante de force diminuer quand on passe de l'acide au sel dimétallique.

(*) Séance du 15 juillet 1970.
(1) KENNETH RUSSEL, *Dissert. Abst.*, 25, n° 2, 1964, p. 872.
(2) M. HANDLOVIC; *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 231.
(3) E. PHILIPPOT et O. LINDQVIST, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 940.
(4) FURBERG et S. LANDMARK, *Acta Chem. Scand.*, II, 1957, p. 1505.
(5) LOOPSTRA, *B. O. Joint Est for Nucl. Energy. Research*, Publ. n° 15, 1958, p. 64.
(6) W. GORDY, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 305.
(7) J. D. MURAY et NICKLESS, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, p. 1726.
(8) CH. DOUGLAS et CLARK, *Phil. Mag.*, 18, 1934, p. 459; 22, 1936, p. 1137.
(9) G. BRUN, *Rev. Chim. min.*, 3, 1970 (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier,*
Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la précipitation du tétramandelate de hafnium.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Xuriguera**, présentée par M. Georges Champetier.

Une solution de chlorure de hafnyl dans l'acide chlorhydrique concentré réagit avec l'acide mandélique pour donner un précipité de tétramandélate de hafnium $Hf(C_8H_7O_3)_4$ [(1), (3), (4)] composé du type chélate (2).

La présente recherche a pour but d'étudier la vitesse de formation du tétramandélate de hafnium.

Les conditions expérimentales sont les suivantes : la température est fixée à 25°C. On utilise une solution de chlorure de hafnyl préparée dans l'acide chlorydrique 4 M, une solution aqueuse d'acide mandélique *d-l* à 152 g/l.

Au temps $t = 0$, les concentrations initiales dans le mélange réactionnel sont :

0,0453 M en hafnium;
0,2307 M en acide mandélique.

L'acidité totale est 3 M.

Nombre de moles d'acide mandélique par nombre de moles de hafnium : 5.

Pendant les premiers instants de la réaction, la solution reste claire, puis se trouble et commence à donner un précipité décantable. Dans les conditions employées le développement de la précipitation est relativement lent puisqu'il faut 25 mn pour précipiter la moitié du hafnium présent comme le montre le tableau.

Tableau

Temps (mn).	Hafnium précipité (10^{-4} moles/l).	Temps (mn).	Hafnium précipité (10^{-4} moles/l).
0	0	25	229
3	18	30	251
5	31	40	285
10	82	60	327
15	152	80	354
20	195	100	368,5

La construction de la courbe correspondante à ce tableau, la détermination expérimentale de la vitesse de formation du précipité montre que cette vitesse nulle ou très petite du temps 0, croît d'abord, passe par un maximum puis diminue.

Un tel résultat est incompatible avec le développement d'une réaction chimique. Nous pensons que la réaction de formation du composé tétramandélate de hafnium est sinon instantannée, tout au moins très rapide et que le phénomène auquel nous assistons est un phénomène de vitesse de cristallisation se développant sans doute en plusieurs phases : nucléation, puis grossissement des germes.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) KUMINS, *Analytical Chemistry*, 19, 1947, p. 376.
(2) FEIGL FRITZ, *Chemistry of specific sensitive and selective Reaction*, Academic Press, New-York, 1949.
(3) KAPOOR et MEHROTRA, *J. Sci. and Ind. Research*, 16, 1957, p. 300.
(4) KAPOOR et MEHROTRA, *J. Sci. and Ind. Research*, 80, 1958, p. 3569.

(*Laboratoire de Chimie des Solutions,*
Chimie 12,
Faculté des Sciences de Paris,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de quelques dichlorures dialcanoates d'étain.* Note (*) de MM. **Jacques Amaudrut** et **Claude Devin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les dichlorures dialcanoates d'étain ont été obtenus par action directe des différents acides organiques sur le tétrachlorure d'étain. Ce sont tous des solides blancs très hygroscopiques qui fondent à température fixe et qui ne donnent pas de composés d'addition stables avec NOCl et CH_3CN. Des mesures cryométriques dans le benzène et le nitrobenzène mettent en évidence l'existence d'associations moléculaires faibles en solution.

L'action des acides organiques sur le tétrachlorure d'étain conduit à la formation de composés d'addition et de dérivés de substitution.

Composés d'addition. — Stranathan et Strong ([2]) furent les premiers à prouver l'existence de $SnCl_4, 2\,CH_3COOH$ en solution. Par des mesures de viscosité et de conductibilité électrique, Usanovich et Kalabanovskaya [([3]), ([4])] confirment ces résultats et isolent le produit $SnCl_4$, 2 CH_3COOH dont la température de fusion est de + 19°C. De plus récents travaux [([5]), ([6]), ([7]), ([9])] mettent en évidence d'autres complexes du type $SnCl_4$, 2 RCOOH.

Dérivés de substitution. — Le dichlorure diacétate d'étain est connu et a été préparé par Fichtert et Reichart ([1]) et par Litvyak et Sumarukova ([10]).

Jaura et Bajwa ([8]) pensent avoir obtenu $SnCl_3(C_2H_5COO)$ par chauffage à reflux d'un mélange d'acide propionique et de tétrachlorure d'étain, mais il semble qu'il s'agisse plus vraisemblablement de $SnCl_2(C_2H_5COO)_2$. On prépare $SnCl_3(C_2H_5COO)$ par action du gaz chlorhydrique sur le tétrapropionate d'étain à basse température ([11]).

Les dérivés tétrasubstitués, les tétraalcanoates d'étain, peuvent être obtenus mais par des voies de synthèse différentes.

Le but de notre travail n'était pas d'étudier les composés d'addition mais de préparer des dérivés de substitution en faisant agir directement les acides organiques sur $SnCl_4$.

Préparation des dichlorures dialcanoates d'étain. — Les acides organiques utilisés ont été les acides acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, pivalique et les acides mono-, di- et trichloracétique. L'addition de ces acides à $SnCl_4$ provoque une élévation de la température du milieu réactionnel.

Par concentration sous vide contrôlé en prenant soin de ne pas provoquer de distillation on obtient, après des temps variables, des solides blancs cristallisés, les dichlorures dialcanoates d'étain. Quelles que soient les proportions des réactifs de départ, on aboutit toujours aux dérivés disubstitués,



$$SnCl_4 + 2\,RCOOH \rightarrow SnCl_2(RCOO)_2 + 2\,HCl.$$

Dans le cas des acides acétique et propionique, l'opération dure quelques heures en se plaçant à 80°C. Pour les acides butyrique, isobutyrique et monochloracétique, la concentration sous vide est plus longue, la température étant de 100°C. Les produits obtenus sont purifiés par lavage au tétrachlorure de carbone ou au benzène puis séchés sous vide.

Avec les acides dichlor- et trichloracétique dans les mêmes conditions opératoires nous n'avons pu mettre en évidence aucune réaction de substitution. L'acide pivalique réagit sur $SnCl_4$ à température ordinaire pour donner un solide cristallisé très soluble dans les solvants organiques usuels, ce qui rend sa purification difficile. A une température de 80°C et par concentration sous vide, on obtient un solide qui cristallise dans la partie supérieure froide du tube. La substance recueillie fond sans se décomposer à 66°C, son analyse révèle qu'il ne s'agit pas de dichlorure dipivalate d'étain. Son identification est en cours.

TABLEAU I.

		% calculé.			% trouvé.			
Acides.	$SnCl_2(RCOO)_2$.	Sn.	Cl.	RCOO.	Sn.	Cl.	RCOO.	F (°C).
Acétique.....	$SnCl_2(CH_3COO)_2$	38,59	23,05	38,38	38,45	23,12	38,85	213 (*)
Propionique..	$SnCl_2(C_2H_5COO)_2$	35,37	21,12	43,53	35,67	20,95	43,72	156 (*)
Butyrique....	$SnCl_2(C_3H_7COO)_2$	32,62	19,49	47,88	32,75	19,40	48	113 (*)
Isobutyrique .	$SnCl_2(C_3H_7COO)_2$	32,62	19,49	47,88	32,40	19,35	47,71	87 (*)
Monochlor-acétique...	$SnCl_2(CH_2ClCOO)_2$	31,52	18,82	49,65	31,61	18,77	50,5	175 (**)

(*) sans décomposition; (**) avec décomposition.

ANALYSE. — L'analyse des substances préparées est effectuée après hydrolyse. Afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde d'étain (IV) on peut opérer en milieu acide (HNO_3) ou en milieu nettement basique (NaOH). La teneur en étain est déterminée par gravimétrie.

Les chlorures sont dosés au potentiomètre par une solution titrée de nitrate d'argent. Après entraînement à la vapeur les acides organiques sont dosés par une solution titrée de soude caustique. On obtient de bons résultats avec les acides propionique, butyrique et isobutyrique, ces acides formant avec l'eau des mélanges azéotropiques à point d'ébullition minimal.

Dans le cas de l'acide acétique la méthode est moins précise mais l'incertitude n'excède pas 1 %. Pour l'acide monochloracétique on dose le chlore total après transformation du chlore organique en chlore minéral par ébullition en milieu basique. On en déduit la teneur en chlore organique et en acide monochloracétique.

PROPRIÉTÉS. — Les dichlorures dialcanoates d'étain préparés sont des solides blancs très hygroscopiques, de faible densité en apparence, et très peu solubles dans les solvants organiques usuels. Ils fondent à tempé-

rature fixe (tableau I) sans se décomposer, à l'exception du dichlorure dimonochloracétate qui se décompose au moment de la fusion.

Dans une Note précédente sur les propriétés des trichlorures monoalcanoates et des dichlorures dialcanoates de titane ([13]) nous avions signalé que le chlorure de nitrosyle réagissait uniquement sur les composés $TiCl_3(RCOO)$ pour former $TiCl_3(RCOO)$, 1 NOCl. Nous avons depuis isolé par action de l'acétonitrile les complexes du type $TiCl_3(RCOO)$, 1 CH_3CN ([14]).

Nous avons étudié la réactivité des dichlorures dialcanoates d'étain préparés envers le chlorure de nitrosyle et l'acétonitrile.

A basse température (— 30°C) ces produits ne réagissent pas sur NOCl pour donner des composés d'addition stables à température ordinaire. $SnCl_2(CH_2ClCOO)_2$ réagit sur le chlorure de nitrosyle de façon plus complexe en étant vraisemblablement décomposé.

Par chauffage à 60°C, $SnCl_2(CH_3COO)_2$ et $SnCl_2(C_2H_5COO)_2$ se dissolvent en faibles proportions dans l'acétonitrile. L'évaporation sous vide de CH_3CN en excès aboutit à des produits visqueux qui n'ont pu être identifiés.

TABLEAU II.

		Benzène.		Nitrobenzène.	
	Masse formulaire.	Masse molaire expérimentale.	R.	Masse molaire expérimentale.	R.
$SnCl_2(CH_3COO)_2$	307,7	(*)	–	365	1,185
$SnCl_2(C_2H_5COO)_2$	335,7	442	1,26	530	1,580
$SnCl_2[CH_3—(CH_2)_2COO]_2$	363,8	447	1,23	512	1,41
$SnCl_2\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH—COO\right]_2$	363,8	460	1,26	648	1,78
$SnCl_2(CH_2ClCOO)_2$	376,6	532	1,41	513	1,36

(*) Solubilité trop faible.

$$R = \frac{\text{masse molaire expérimentale}}{\text{masse formulaire}}.$$

Des mesures cryométriques ont été réalisées dans le benzène et dans le nitrobenzène. Les masses molaires trouvées sont supérieures aux masses formulaires (tableau II). On en déduit l'existence d'associations moléculaires peu importantes en solution. Peruzzo et ses collaborateurs ([12]) au cours de cryométries dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone sur des composés du type $R_3Sn(RCOO)$ indiquent des résultats comparables aux nôtres. Le rapport R = masse molaire expérimentale/masse formulaire est de l'ordre de 1,2 à 1,5.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) F. Fichtert et F. Reichart, *Helv. Chim. Acta*, 7, 1924, p. 1082.
(2) J. D. Stranathan et J. Strong, *J. Phys. Chem.*, 31, 1927, p. 1420.
(3) M. Usanovich et E. Kalabanovskaya, *Zh. Obshch. Khim.*, 17, 1947, p. 1235-1240.

(4) M. Usanovich et E. Kalabanovskaya, *Izvest. Sektora Platiny. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, n° 21, 1948, p. 228-230.
(5) M. Usanovich, T. Sumarokova et V. Glushchenko, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 21, 1951, p. 1075-1078 et 1079-1081.
(6) O. A. Osipov, G. S. Samofalova et E. I. Glushko, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 27, 1957, p. 1502-1506.
(7) T. N. Sumarokova, I. Litvyak et T. F. Valezhanina, *Zhur. Fiz. Khim.*, 34, 1960, p. 2723-2726.
(8) K. L. Jaura et P. S. Bajwa, *J. Se. Industr.*, 20 B, 1961, p. 381-384.
(9) O. A. Osipov et O. E. Kashireninov, *Zh. Obshch. Khim.*, 31, 1961, p. 1755-1759.
(10) I. G. Litvyak et T. N. Sumarokova, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 34, n° 11, 1964, p. 3677-3682.
(11) A. Henderson et A. K. Holliday, *J. Organometal. Chem. Netherl.*, 4, n° 5, 1965, p. 377-381.
(12) V. Peruzzo, G. Plazzogna et G. Tagliavini, *J. Organometal. Chem. Switz.*, 18, n° 1, 1969, p. 89-94.
(13) J. Amaudrut et C. Devin, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2156.
(14) J. Amaudrut et C. Devin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 4 *b*, 1969, p. 12-13.

(*Laboratoire de Chimie générale* 1er *cycle,*
La Bouloie, route de Gray,
25-*Besançon, Doubs.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Données cristallographiques des composés définis du système* $CsF-UO_2F_2-H_2O$. Note (*) de MM. **Henry Brusset** et **Nguyen Quy Dao**, présentée par M. Paul Bastien.

Dans le but de poursuivre les études sur les propriétés physicochimiques des complexes formés par le fluorure d'uranyle avec les fluorures alcalins ([1]), nous abordons maintenant l'étude structurale des composés définis du système ternaire $UO_2F_2-CsF-H_2O$. Nous nous proposons d'exposer dans la présente Note les premiers résultats obtenus.

TABLEAU I.

Diagramme de poudre de $Cs_3UO_2F_5$.

	Intensité	Réseau cubique $a = 9,82$ Å.		Réseau cubique $a = 9,94$ Å.	
d^{obs}_{hkl}.	$\frac{I}{I_{max}}$.	d^{cal}_{hkl}.	$h\ k\ l$.	d^{cal}_{hkl}.	$h\ k\ l$.
5,73..........	23	—	—	5,73	1 1 1
5,66..........	18	5,68	1 1 1	—	—
4,93..........	13	4,92	2 0 0	—	—
3,53..........	21	—	—	3,51	2 2 0
3,48..........	100	3,47	2 2 0	—	—
3,15..........	2	—	—	3,14	3 1 0
2,96..........	2	2,96	3 1 1	—	—
2,471.........	23	—	—	2,485	4 0 0
2,458.........	8	2,455	4 0 0	—	—
2,200.........	1	2,196	4 2 0	—	—
2,029.........	15	—	—	2,029	4 2 2
2,005.........	19	2,004	4 2 2	—	—
1,891.........	1	1,892	{5 1 1 / 3 3 3}	—	—
1,743.........	15	—	—	1,757	4 4 0
1,732.........	4	1,736	4 4 0	—	—
1,564.........	3	—	—	1,570	6 2 0
1,555.........	6	1,553	6 2 0	—	—
1,435.........	4	—	—	1,435	4 4 4
1,415.........	4	1,417	4 4 4	—	—
1,312.........	4	1,312	6 4 2	—	—

En laissant évaporer lentement à la température ambiante des solutions aqueuses contenant du fluorure de césium et du fluorure d'uranyle suivant des proportions variant de 0,5 à 20 moles de CsF par mole de UO_2F_2, nous avons obtenu, en accord avec les résultats de Zaitseva, Lipis, Fomin et Chebotarev ([2]), quatre composés définis suivants : $Cs_3UO_2F_5$ (I), $Cs_2UO_2F_4$, H_2O (II), $CsUO_2F_3$, H_2O (III) et $CsUO_2F_3$ (IV). (I) se présente sous forme de cristaux transparents de couleur jaune. (II) et (III) sont sous forme de cristaux transparents de couleur jaune verdâtre et fluo-

TABLEAU II.

Diagramme de poudre de $Cs_2UO_2F_4, H_2O$.

d_{hkl}^{obs}	d_{hkl}^{calc}	Intensité $\frac{I}{I_{max}}$	h k l
7,13	7,12	9	0 1 1
6,10	6,09	27	0 2 0
4,77	4,76	9	1 2 0
4,63	4,62	7	1 1 1
4,48	4,49	9	$\bar{1}$ 0 2
4,14	4,13	50	0 1 2
3,82	3,81 3,80	26	2 0 0 $\bar{2}$ 1 1
3,59	3,63 3,61 3,58	100	2 1 0 $\bar{1}$ 2 2 1 3 0
3,501	3,61 3,50	18	$\bar{1}$ 3 1 $\bar{2}$ 0 2
3,361	3,363	18	$\bar{2}$ 1 2
3,234	3,233	27	1 1 2
3,015	3,03 3,01 3,00 2,98	13 (large)	$\bar{2}$ 2 2 $\bar{1}$ 3 2 $\bar{1}$ 1 3 0 3 2
2,941	2,938	16	1 2 2
2,485	2,484	9	3 1 0
2,388	2,389 2,378	8	3 2 2 2 4 0
2,319	2,320 2,320	18	$\bar{1}$ 0 4 1 5 0
2,241	2,245 2,239	4	$\bar{2}$ 0 4 $\bar{3}$ 3 1
2,189	2,188 2,189	13	$\bar{3}$ 3 2 1 5 1
2,132	2,130 2,129	26	0 5 2 $\bar{2}$ 5 2
2,056	2,064 2,052	5	0 2 4 2 5 0
2,003	2,003	14	$\bar{4}$ 0 2
1,943	1,947 1,940	9	1 0 4 3 0 2
1,909	1,904	9	4 0 0
1,889	1,883	8	$\bar{4}$ 1 3

rescents. (IV) est sous forme de poudre microcristalline. Nous avons commencé à étudier les caractéristiques de maille des trois premiers composés pour lesquels nous avons pu trouver des monocristaux. Les composés (I), (II) et (III) ont été identifiés par comparaison des diagrammes

TABLEAU III.

Diagramme de poudre de $CsUO_2F_3$, H_2O.

d_{hkl}^{obs}.	d_{hkl}^{calc}.	Intensité $\frac{I}{I_{max}}$.	h k l.
7,28	7,28	2	0 1 1
6,00	6,01	16	1 0 0
5,77	5,76	10	0 2 0
5,33	5,33	2	$\bar{1}$ 1 0
4,89	4,91	7	0 2 1
4,82	4,82	49	$\bar{1}$ 1 1
4,47	4,47	2	1 1 1
4,16	4,16	100	1 2 0
3,887	3,887	3	$\bar{1}$ 0 2
3,635	3,638	50	0 2 2
3,538	3,554	45	0 3 1
3,373	3,379	1	1 1 2
3,240	3,236	10	1 3 0
3,110	3,110	4	$\bar{1}$ 3 1
3,007	{ 3,019 3,013 }	30	{ 0 1 3 1 2 2
2,900	2,908	8	2 1 0
2,878	2,880	6	0 4 0
2,848	2,853	8	$\bar{2}$ 2 1
2,801	2,806	4	$\bar{1}$ 1 3
2,755	2,743	3	0 4 1
2,709	2,707	4	2 1 1
2,580	{ 2,584 2,582 }	5	{ $\bar{1}$ 2 3 $\bar{2}$ 1 2

de diffraction des rayons X des produits sous forme de poudre avec ceux donnés par (2). Cependant le césium et l'uranium ont été dosés pour chaque composé par une étude quantitative de fluorescence X. L'eau a été déterminée qualitativement par l'examen des spectres infrarouges et quantitativement par mesures de la perte de poids après un chauffage prolongé à 180°C.

1. LES GROUPES SPATIAUX DES COMPOSÉS (I), (II) ET (III). — (I) cristallise dans le système cubique de paramètre $a = 9{,}82 \pm 0{,}05$ Å. Les lois d'extinction sont : $hkl : h + k = 2n + 1 ; k + l = 2n + 1 ; (h + l) = 2n + 1$. Les groupes spatiaux possibles sont alors : F 23; (T^2) ou F $2/m\,\bar{3}$; (T_h^3). La densité expérimentale est $4{,}95 \pm 0{,}20$. Avec quatre groupements formulaires par maille, la densité théorique est 5,25. Un examen attentif des clichés de précession et de Weissenberg de (I) montre, qu'à côté des taches fortes définissant le réseau cubique ci-dessus, il existe un autre réseau cubique de paramètre légèrement plus grand : $a = 9{,}94 \pm 0{,}05$ Å. L'intensité diffractée des taches de ce réseau est beaucoup plus faible que celle du premier réseau. On peut également observer l'existence de ce réseau

sur les diagrammes de poudre. Actuellement nous cherchons à expliquer la coexistence des deux réseaux.

(II) cristallise dans le paramètre monoclinique de paramètres :

$$a = 8{,}06 \pm 0{,}10\ \text{Å}; \quad b = 12{,}18 \pm 0{,}01\ \text{Å};$$
$$c = 9{,}29 \pm 0{,}02\ \text{Å}; \quad \beta = 109^\circ 12' \pm 10'.$$

Les lois d'extinction sont : hkl, pas de condition; $h0l$: $l = 2n + 1$; $0kl : k = 2n + 1$. Le groupe spatial est alors $P\,2_1/c$; (C^5_{2h}). La densité expérimentale est 4,90 ± 0,20. Avec quatre groupements formulaires par maille, la densité théorique est 4,87.

(III) cristallise dans le système monoclinique de paramètres :

$$a = 6{,}04 \pm 0{,}01\ \text{Å}; \quad b = 11{,}52 \pm 0{,}02\ \text{Å};$$
$$c = 9{,}43 \pm 0{,}02\ \text{Å}; \quad \beta = 95^\circ 36' \pm 10'.$$

Les lois d'extinction étant les mêmes que celles de (II), le groupe spatial est $P\,2_1/c$; (C^5_{2h}). La densité expérimentale est 4,80 ± 0,20. La densité théorique est 5,0. La maille élémentaire contient quatre groupements formulaires.

2. Les diagrammes de poudre de (I), (II) et (III). — Connaissant maintenant les paramètres de maille de (I), (II) et (III), il nous est possible d'indicer les diagrammes de poudre. Les tableaux (I), (II) et (III) présentent les résultats obtenus. Pour montrer l'existence des deux réseaux cubiques de (I), nous avons séparé les raies dues à l'un et l'autre des deux réseaux.

Enfin les structures cristallines de ces composés sont actuellement en cours d'étude.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) Nguyen Quy Dao, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3542; 1968, p. 3976.

(2) L. L. Zaitzeva, L. L. V. Lipis, V. V. Fomin et N. T. Chebotarev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 7, 1962, p. 795.

*(Institut de Chimie,
École Centrale des Arts
et Manufactures,
Grande voie des vignes,
92-Châtenay-Malabry,
Hauts-de-Seine.)*

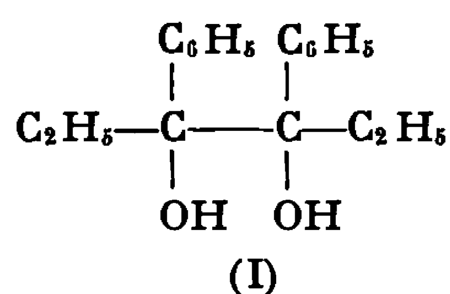
CHIMIE ORGANIQUE. — *Duplications de cétones induites par des métaux alcalins*. Note (*) de Mme **Simone Piroelle** et M. **Ralph Setton**, présentée par M. Georges Champetier.

Par action de métaux alcalins sur la propiophénone et l'isobutyrophénone, nous obtenons, suivant les conditions opératoires, soit une réaction de duplication donnant le 3.4-diphényl 3.4-diol hexane et le 3.4-diphényl 2.5-diméthyl 3.4-diol hexane, soit une réaction de condensation entre deux molécules : crotonisation dans le cas de la propiophénone, cétolisation dans le cas de l'isobutyrophénone. Avec la pinacolone, nous obtenons seulement une réaction de crotonisation avec formation du 2.2.5.6.6-pentaméthyl 4-heptène 3-one.

Comme suite aux travaux de Samuel et Setton sur l'action des métaux alcalins sur l'acétophénone [1], nous avons entrepris l'étude de la réaction entre ces mêmes métaux et des cétones possédant en α du groupement carbonyle un hydrogène mobile $RCO-CHR_1R_2$ (R représentant le groupement non substituable : $R = C_6H_5$, $m NO_2-C_6H_4$, $C_{10}H_7$, $C(CH_3)_3$; $R_1 = H$ ou CH_3; $R_2 = H$ ou CH_3).

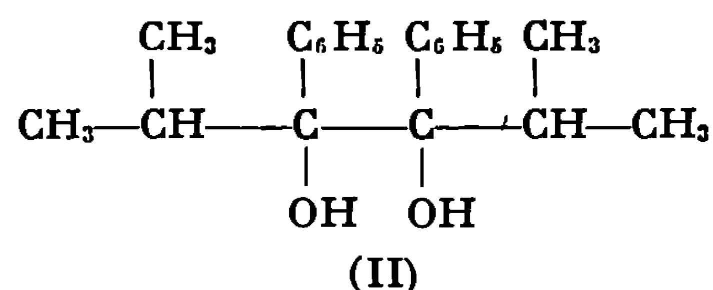
Suivant les conditions opératoires et les cétones utilisées, nous obtenons soit une réaction de duplication, soit une réaction de crotonisation.

Dans le cas de la propiophénone ($R = C_6H_5$; $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$) et de l'isobutyrophénone ($R = C_6H_5$; $R_1 = R_2 = CH_3$), lorsque la température de la réaction est inférieure de quelques degrés à la température de fusion du métal (Na, K, Cs) ou à 120° pour le lithium, il y a formation du 3.4-diphényl-3.4-diol hexane (I) :



(I)

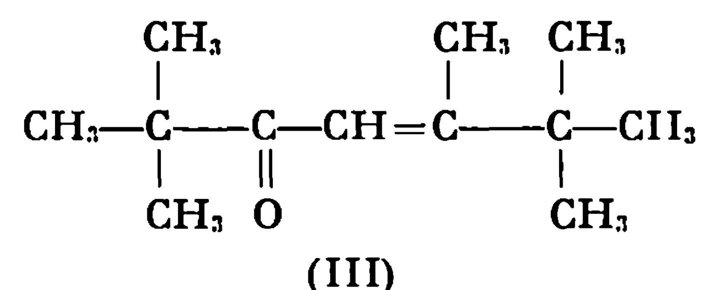
ou du 3.4-diphényl 2.5-diméthyl 3.4-diol hexane (II) :



(II)

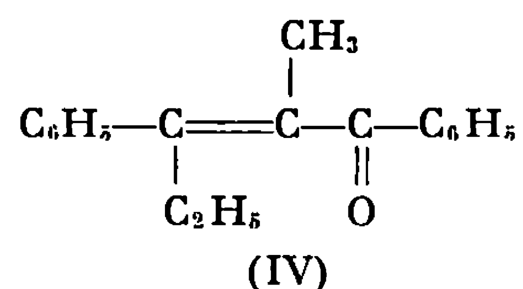
respectivement à partir de la propiophénone et de l'isobutyrophénone. Notons que le diol (I) a été recueilli sous les formes stéréoisomères prévues dont les points de fusion sont F 112-113 et 138° pour la forme méso [2]. (Tous les composés obtenus ont été caractérisés par leur spectre infrarouge, l'analyse centésimale et la comparaison de leurs constantes physiques avec celles de la littérature.)

Lorsque nous réalisons dans les mêmes conditions opératoires l'action du sodium sur la pinacolone, nous obtenons une réaction de crotonisation entre deux molécules de cétone alors que Favorsky et Nazarow, lors de leurs travaux sur l'action du sodium sur la pinacolone, sans solvant, ont mis en évidence une réaction de duplication avec déshydratation du diol formé suivant plusieurs possibilités [3]. Cette réaction de condensation entre deux molécules de pinacolone donne le 2.2.5.6.6-pentaméthyl 4-heptène 3-one (III) :

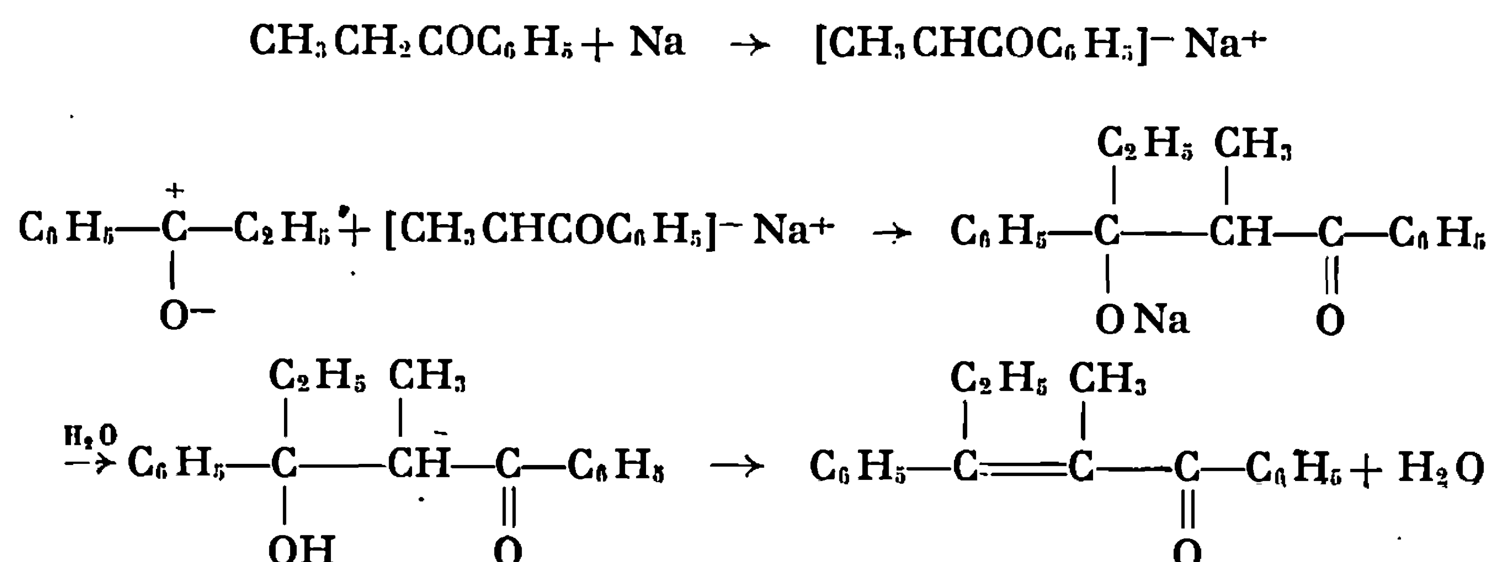


identifié par ses spectres infrarouge, ultraviolet et ses dérivés caractéristiques [[4], [5]].

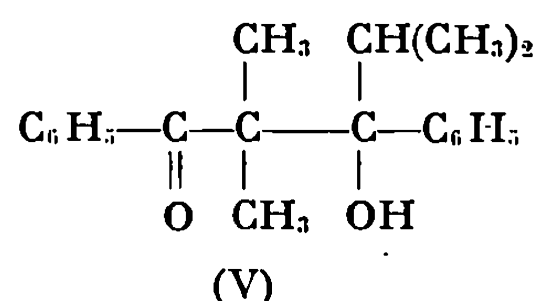
Pour obtenir la réaction de crotonisation dans le cas de la propiophénone et de l'isobutyrophénone, nous avons dû opérer à des températures différentes. Lorsque la réaction entre le métal alcalin et une de ces deux cétones est réalisée à une température supérieure à la température de fusion du métal pour le sodium et $t > 120\text{-}130^{\circ}$ pour le lithium, nous obtenons dans le cas de la propiophénone un liquide jaune légèrement visqueux dont le point d'ébullition est $T_{É_1}$ 135-138°. Ce produit (IV) est identique à celui préparé par condensation avec différents agents tels que les acides bromhydrique [6], fluorhydrique [7] ou le tertiobutylate d'aluminium [8] :



Nous avons dans ce cas une réaction de cétolisation avec élimination d'une molécule d'eau. Le mécanisme réactionnel serait le suivant [pour le mécanisme communément accepté de la condensation en milieu acide, *cf.* [9]] :



L'isobutyrophénone donne une réaction analogue limitée par l'impossibilité d'éliminer une molécule d'eau; nous obtenons ainsi le cétol (V) :



Des essais effectués dans des conditions analogues avec les acétonaphtones α et β n'ont donné que des réactions de résinification dont nous n'avons pu extraire aucun produit défini. Par ailleurs, la réaction entre le sodium et la métanitroacétophénone prend rapidement une allure explosive de sorte que, dans ce cas aussi, les essais de condensation ont été abandonnés.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus ainsi que les conditions opératoires.

Conditions opératoires.	Cétone de départ.	Type de réaction.	Rdt %.
(A)..........	Propiophénone	Duplication	20
	Isobutyrophénone	»	20
	Pinacolone	Crotonisation	80
	α-acétonaphtone	?	Résine
	β-acétonaphtone	?	»
	m-nitroacétophénone	Explosive	0
(B)..........	Propiophénone	Crotonisation	50
	Isobutyrophénone	Cétolisation	50

(A) Température inférieure à la température de fusion du métal (Li, Na, K, Cs).

(B) $t > 100°$ pour Na; ou $t > 120°$ pour Li.

MODE OPÉRATOIRE. — *Action du sodium.* — 1° *à* $t \leq 97°C$: La réaction est effectuée sous atmosphère d'azote. Dans un ballon purgé d'air, on introduit 0,4 mole de cétone fraîchement distillée et 0,1 at-g de sodium en petits morceaux. Le mélange est agité et maintenu à une température inférieure à 97°C. La réaction est assez vive et le mélange se colore rapidement. Deux heures après la disparition totale du métal, le mélange est hydrolysé en présence d'acide, la phase organique est extraite à l'éther, puis séchée sur sulfate de sodium. Après distillation de l'excès de cétone et éventuellement d'autres produits secondaires de réaction, le résidu huileux est, soit traité par l'éther pour en obtenir la cristallisation, soit distillé sous vide (cas de la pinacolone).

2° *à* t > 100°C. — La préparation est conduite comme ci-dessus jusqu'à disparition complète du métal. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé

à 120° pendant 4 h, puis traité comme précédemment. Le produit formé [(IV) ou (V)] est isolé par distillation sous vide.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) O. Samuel et R. Setton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1201.
(2) Philips Brei Vogel, Brevet U. S. 2.509.127, 1950.
(3) A. E. Favorsky et J. N. Nazarow, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1 229.
(4) J. Colonge et J. Grenet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1304.
(5) J. E. Dubois, Gunther Schutz et J. M. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3578.
(6) P. Grignard et J. Colonge, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 1349.
(7) J. H. Simons et E. O. Ramler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1930.
(8) W. Wayne et H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 3401.
(9) M. Julia, *Mécanismes électroniques en Chimie organique*, Gauthier-Villars, Paris, 1967, p. 76.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
Faculté des Sciences,
45-*Orléans*, 02, *Loiret.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nitration de l'indéno-*[2.1-*b*]*-thiophénone-*8 *et de quelques dérivés. Structure des produits obtenus.* Note (*) de MM. **René Dabard** et **Jean-Yves Le Bihan**, présentée par M. Henri Normant.

La nitration de l'indéno-[2.1-*b*]-thiophénone-8 conduit à deux isomères mononitrés et à un dérivé dinitré. L'établissement de la structure de ces trois composés a été réalisé par voie chimique et à l'aide des données RMN.

La synthèse de l'indéno-[2.1-*b*]-thiophénone-8 1 a été réalisée en 1936 par Steinkopf [1]. Cette cétone, peu étudiée, a principalement servi d'intermédiaire dans la préparation du 8 H-indéno-[2.1-*b*]-thiophène [[2], [3]]. Nous avons étudié la réactivité des sommets de 1 vis-à-vis de la nitration.

La nitration de 1 [oxime ($C_{11}H_7NOS$), F 182°C] par l'acide nitrique fumant ($d = 1,49$; 20 ml de HNO_3 pour 1 g de cétone), dans l'acide acétique conduit aux deux dérivés mononitrés, le nitro-6 indéno-[2.1-*b*]-thiophénone-8 ($C_{11}H_5NO_3S$), 2, F 188°C (Rdt 10 %) [oxime ($C_{11}H_6N_2O_3S$), F 255°C] et le nitro-2 indéno-[2.1-*b*]-thiophénone-8 ($C_{11}H_5NO_3S$) 3, F 244°C (Rdt 30 %) [oxime ($C_{11}H_6N_2O_3S$), F 230°C], accompagnés d'une très faible quantité de dérivé dinitré 4. Le dinitro-2.6 indéno-[2.1-*b*]-thiophénone-8 ($C_{11}H_4N_2O_5S$) 4, F 210°C [oxime ($C_{11}H_5N_3O_5S$), $F_{déc}$ 217°C] est obtenu seul, si l'on traite 1 g de 1 par 50 ml de HNO_3 fumant ($d = 1,49$) (Rdt 30 %).

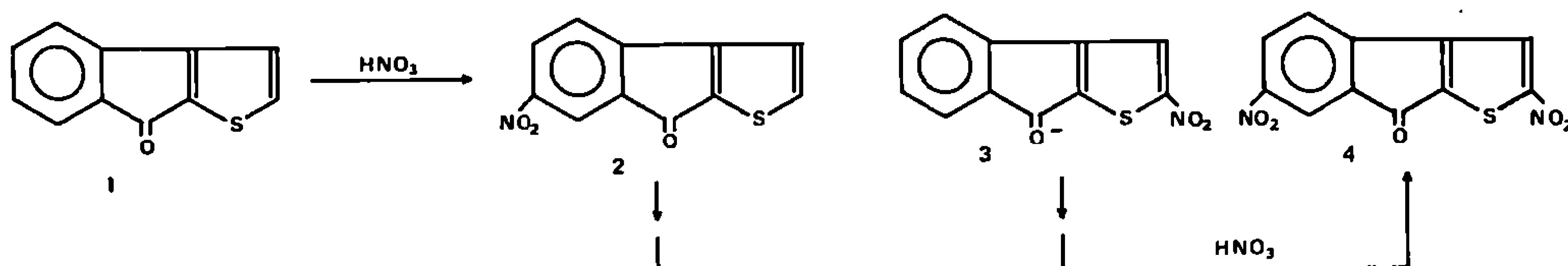


Schéma I.

Des conditions de nitration plus douces (mélange sulfonitrique, nitrate de cuivre, etc.) donnent des résultats moins satisfaisants. Il est préférable d'utiliser un large excès de HNO_3, bien que, dans ces conditions, on observe une dégradation importante de 1.

La structure des trois dérivés nitrés a été établie par voie chimique. Les schémas (II) et (III) résument les suites des transformations réalisées pour identifier les isomères 2 et 3.

Structure de 2. — La nitration du diester méthylique 5 [2] par HNO_3 [25 ml de HNO_3 ($d = 1,49$) pour 1 g de diester], dans le mélange acide acétique-anhydride acétique, conduit à l'ester nitré 6 ($C_{14}H_{10}NO_6S$), F 181°C (Rdt 20 %). L'acide [*p*-nitrophényl]-3 thiophène dicarboxylique-2.5 ($C_{12}H_6NO_6S$), 7, F 244°C est obtenu par saponification de 6 par la potasse.

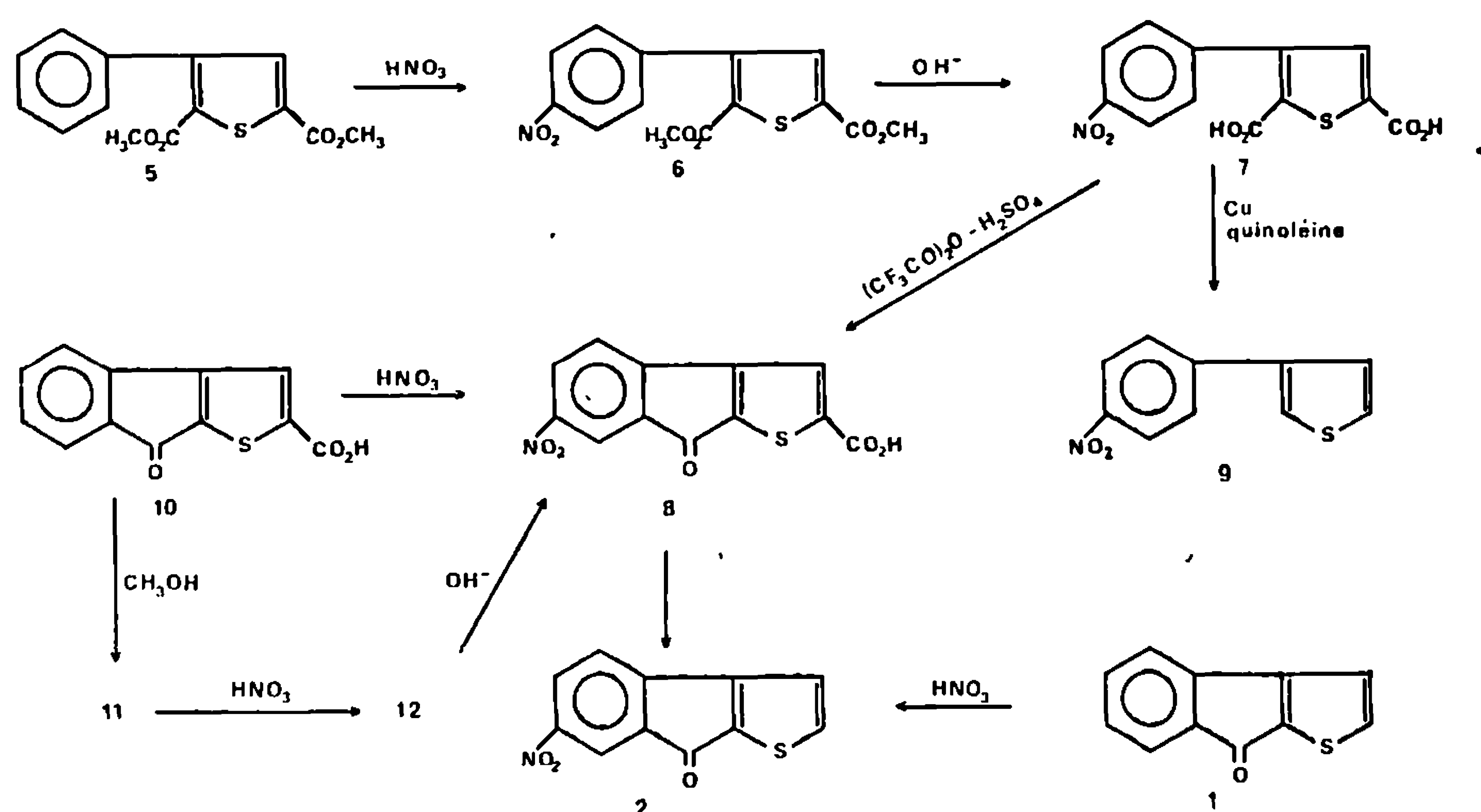


Schéma II.

La position du groupement $-NO_2$ dans le composé 6 se déduit de l'étude de son spectre de RMN. Les signaux des protons benzéniques sont caractéristiques d'un dérivé disubstitué para (deux doublets centrés à $\delta = 8{,}34$ et $7{,}68 . 10^{-6}$, $J_{o,m} = 9{,}0$ c/s). Le proton thiophénique donne un singulet à $\delta = 7{,}80 . 10^{-6}$.

La décarboxylation de 7 donne quantitativement le [p-nitrophényl]-3 thiophène 9, ($C_{10}H_9NO_2S$), F 144°C dont le spectre de RMN confirme la substitution en para (système $A'_2B'_2$) : deux doublets pour les protons benzéniques centrés à $\delta = 8{,}34$ et $7{,}78 . 10^{-6}$ ($J_{o,m} = 9$ c/s), et des signaux plus complexes pour les protons thiophéniques ($H_{2,3}$ $\delta = 7{,}55 . 10^{-6}$ et H_5 $\delta = 7{,}44 . 10^{-6}$).

La cyclisation de 7 par le mélange $(CF_3CO)_2O$-H_2SO_4 dans le dichloroéthane donne l'acide nitro-6 indéno-[2.1-b]-thiophène carboxylique-2 ($C_{12}H_5NO_5S$), 8, F 333°C (Rdt 42 %). Enfin, après décarboxylation de 8 on isole un dérivé nitré dont les caractéristiques physiques [F 188°C, R_f 0,68 (gel de silice, éluant : benzène] et spectroscopiques [infrarouge] sont identiques à celles de 2.

L'acide 8 a été également obtenu par nitration de l'acide 10 ([2]) [1 g d'acide pour 25 ml de HNO_3 (Rdt 64 %)] et par saponification de l'ester méthylique nitré 12 ($C_{13}H_7NO_5S$), F 264°C [oxime ($C_{13}H_8N_2O_5S$), F 294°C] isolé dans la nitration de 11.

Structure de 3. — Dans une première étape, la réduction de 3 par $SnCl_2$, suivie d'un traitement par l'anhydride acétique du complexe stannique formé ([4]), donne l'acétamino-2 indéno-[2.1-b]-thiophénone-8, 16 ($C_{13}H_9NO_2S$), F 310°C. Ce composé est identique à celui obtenu par transposition de l'azide 14 ($C_{12}H_5N_3O_3S$), F 159°C dans l'anhydride acétique ([5]).

La position du groupement NO_2 sur le cycle thiophénique en 2 est déterminée sans ambiguïté, car l'azide 14 est préparé par action de NaN_3 [6] sur le chlorure d'acide 13 ($C_{12}H_5ClO_2S$), F 197°C dérivé de l'acide 10 [2] de structure connue.

Il nous a été impossible d'isoler l'amine libre correspondante à 16. Tous les essais de préparation de cette amine, par réduction directe de 3 ou par hydrolyse de 15 ($C_{19}H_{13}NO_2S$), F 223°C et de 16 ont échoué.

Structure de 4. — Le dérivé 4 s'obtient par nitration de 2 ou de 3, sa structure est donc, par conséquent, parfaitement établie.

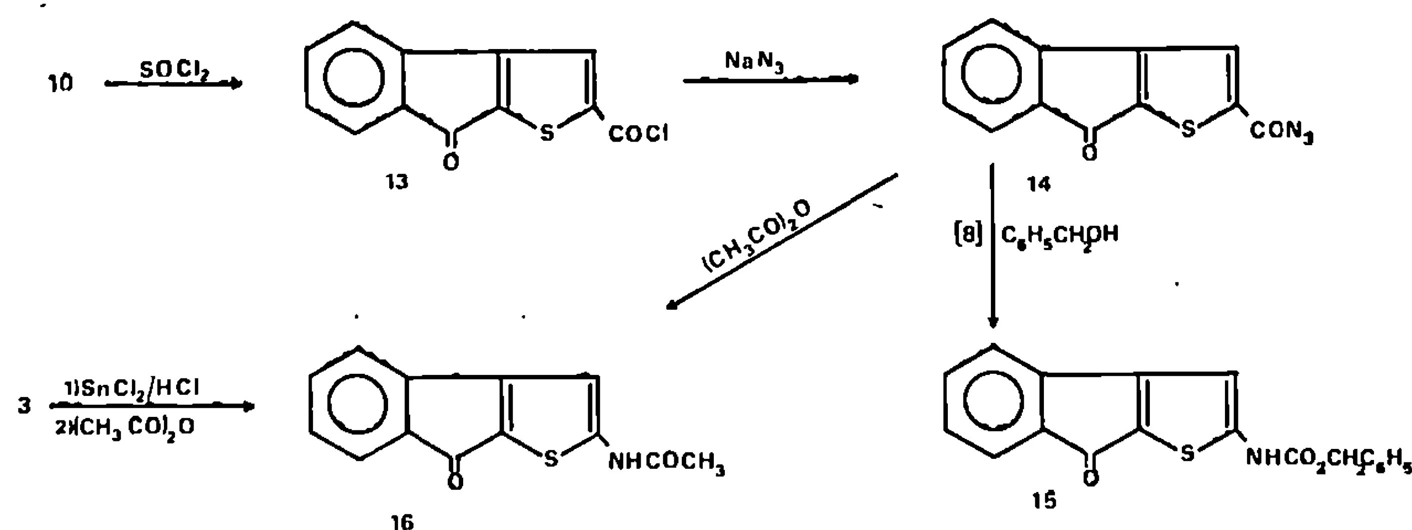


Schéma III.

La nitration de 1 montre donc que les positions 2 et 6 de cet hétérocycle sont les plus réactives vis-à-vis d'un électrophile tel que NO_2^+. Ce résultat est en parfait accord avec le calcul de la répartition des charges sur les différents sommets qui sera publié ultérieurement [7].

Enfin, signalons que le 8H-indéno-[2.1-*b*] thiophène est beaucoup plus nucléophile que la cétone 1, les sommets du cycle benzénique présentent une réactivité sensiblement égale mais très inférieure à celle des positions libres du cycle thiophénique [7]. La nitration, par différents agents nitrants ($Cu(NO_3)_2$, HNO_3, mélange sulfonitrique, etc.), conduit principalement au nitro-2 et nitro-3 8H-indéno-(2.1-*b*) thiophène. La séparation et l'identification de ces isomères est actuellement en cours de réalisation.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) W. STEINKOPF et E. GUNTER, *Ann. Chem.*, 522, 1936, p. 28.
(2) D. W. H. MACDOWELL et T. B. PATRICK, *J. Org. Chem.*, 32, 1969, p. 2441.
(3) D. W. H. MACDOWELL et A. T. JEFFRIES, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 871.
(4) W. STEINKOPF, *Ann.*, 403, 1914, p. 17.
(5) H. GOWAL et K. SHLÖGL, *Monatsh.*, 99, 1968, p. 972.
(6) *Organic Reactions*, III, p. 382.
(7) J. Y. LE BIHAN, C. R. GUÉRILLOT et R. DABARD (à paraître).
(8) M. CAÏS et N. NARKIS, *J. Organometal. Chem.*, 3, 1964, p. 188.

(*Laboratoire de Chimie organique E,*
Faculté des Sciences,
quai Dujardin,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de la bromuration de l'acide acétique par spectrométrie Raman.* Note (*) de MM. MICHEL DELHAYE, BERNARD HECQUET, JEAN LANDAIS, JEAN-CLAUDE MERLIN et FRANCIS WALLART, présentée par M. Henri Normant.

L'étude spectrométrique de l'α-bromuration de l'acide acétique montre l'existence d'ions associés du brome [Br, $n(Br_2)]^-$ et leur évolution au cours du temps.
Les formes dissociées non seulement du bromure d'acétyle, mais aussi de l'acide bromhydrique, semblent jouer un rôle prépondérant dans le mécanisme de la bromuration.

La bromuration des acides carboxyliques (réaction de Hell-Volhard-Zelinsky) est généralement considérée comme résultant de l'action du brome moléculaire sur la forme énolique de l'acide [1] ou du bromure d'acide formé dans une première étape, ce bromure catalysant la réaction [2]. A partir de résultats cinétiques et conductimétriques Sajus [3] signale pour la bromuration de l'anhydride acétique la présence d'ions Br^- et Br_3^-.

Lors de l'étude par spectrométrie Raman nous avons identifié et suivi l'évolution des différentes formes associées du brome au cours de sa réaction sur l'acide acétique, en l'absence et en présence d'acide bromhydrique ou de bromure d'acétyle, ajoutés au début de l'expérience.

Pour les cinétiques lentes non catalysées, nous utilisons un spectromètre Raman conventionnel « Coderg » du type PH.1; la vitesse de balayage est de 150 cm^{-1}/mn. Les résultats sont obtenus sur un enregistreur potentiométrique, la durée d'enregistrement est de 2 mn par spectre. Pour les cinétiques catalysées par le bromure d'acétyle nous employons un spectromètre comportant un dispositif de balayage rapide permettant d'explorer l'intervalle spectral 150-350 cm^{-1}, 16 fois par minute. Les spectres sont observés sur oscilloscope à mémoire « Tektronix 564 B » équipé d'une caméra photographique ou inscrits sur enregistreur rapide « Telcograph ED 12 » de bande passante 0-200 Hz. La platine de transfert utilisée a été réalisée à partir d'une platine « Coderg » dont on a modifié le porte-échantillon. Celui-ci est constitué d'un microfour admettant des microcuves de 250 μl de contenance. Un système de régulation par thermocouple, nous permet de contrôler et de maintenir la température à 373 ± 1°K. L'échantillon est éclairé par un laser He-Ne OIP 181 E, émettant la radiation 632,8 nm avec une puissance utile de 70 mW. Le choix d'une grande longueur d'onde nous a permis d'éviter tout effet photochimique.

Le brome moléculaire dans l'acide acétique peut-être caractérisé par une raie à 310 cm^{-1} (*fig.* 1 *a*).

Si on réalise un mélange acide acétique-bromure d'acétyle-brome (*fig.* 2), cinq raies importantes apparaissent dans cette région, celles à 170, 210 et 250 cm^{-1} ont récemment été attribuées comme suit (4) :

170 et 210 cm^{-1} à l'ion Br_3^-; 250 cm^{-1} à l'ion Br_5^-.

Il faut remarquer que, si la forme Br_3^- est considérée par les auteurs comme une entité chimique, la forme Br_5^- est signalée comme l'association

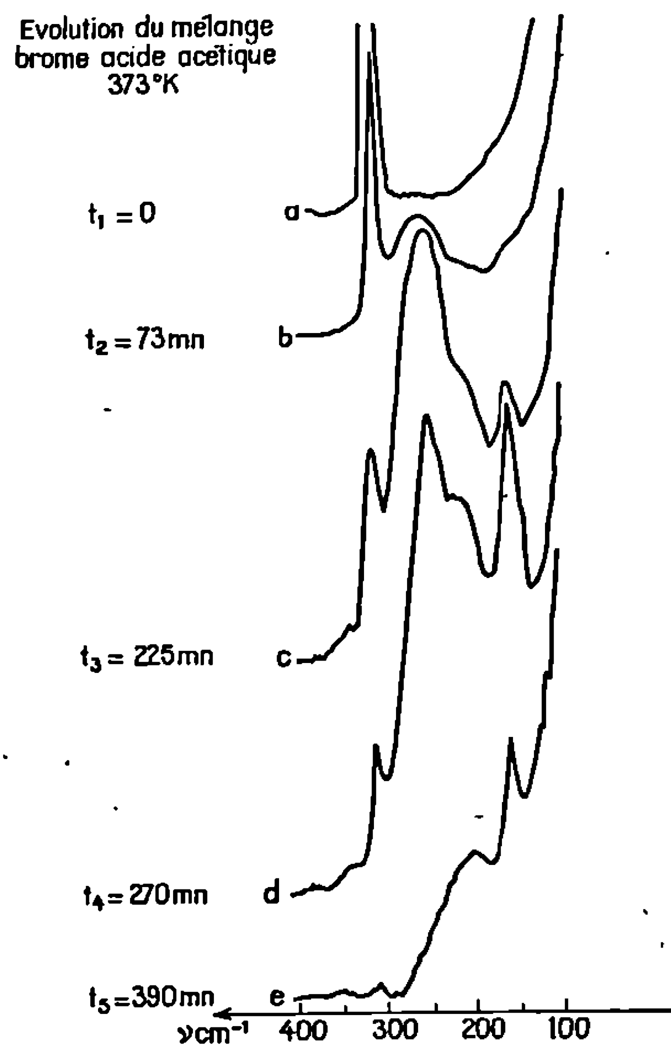


Fig. 1.

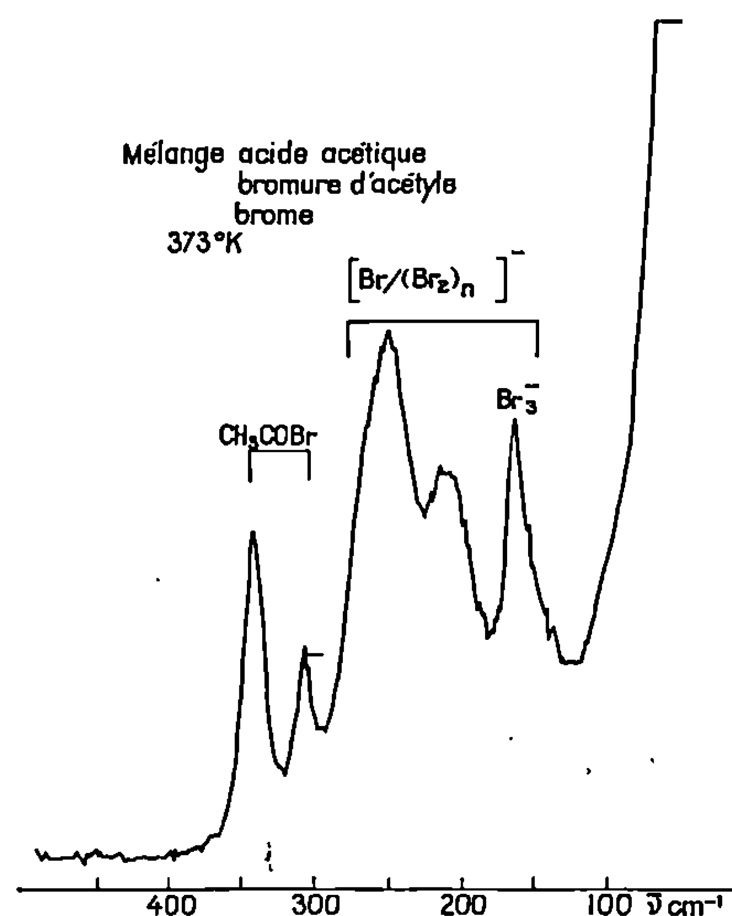


Fig. 2.

de deux molécules de brome et d'un ion Br^-. Cette attribution ne semble pas entièrement confirmée par l'étude cinétique; en effet, le rapport des intensités des raies 170 et 210 cm^{-1} assignées à l'ion Br_3^- n'est pas constant au cours de la réaction. Une étude à haute résolution nous permettra sans doute d'attribuer les raies observées d'une façon plus précise. Cependant ces bandes correspondent à des formes associées ioniques du type Br^-, $n(Br_2)$, seule la valeur de n est mise en doute.

Les deux dernières bandes situées à 305 et 340 cm^{-1} sont caractéristiques du bromure d'acétyle.

Nous avons étudié différentes cinétiques; l'action du brome sur l'acide acétique à 373°K (*fig.* 1), puis les mélanges : acide acétique-acide bromhydrique (N)-brome (N) et acide acétique-bromure d'acétyle (N/10) et (N)-brome (N) à la même température.

Au cours du temps nous observons la disparition progressive du brome moléculaire au profit des formes associées ioniques. Si dans d'autres essais on ajoute de l'acide bromhydrique ou du bromure d'acétyle au milieu précédent, les ions associés du brome apparaissent dès le début de la réaction.

La figure 3 représente les variations d'intensités relatives des différentes formes du brome en fonction du temps. Pour éviter les erreurs de

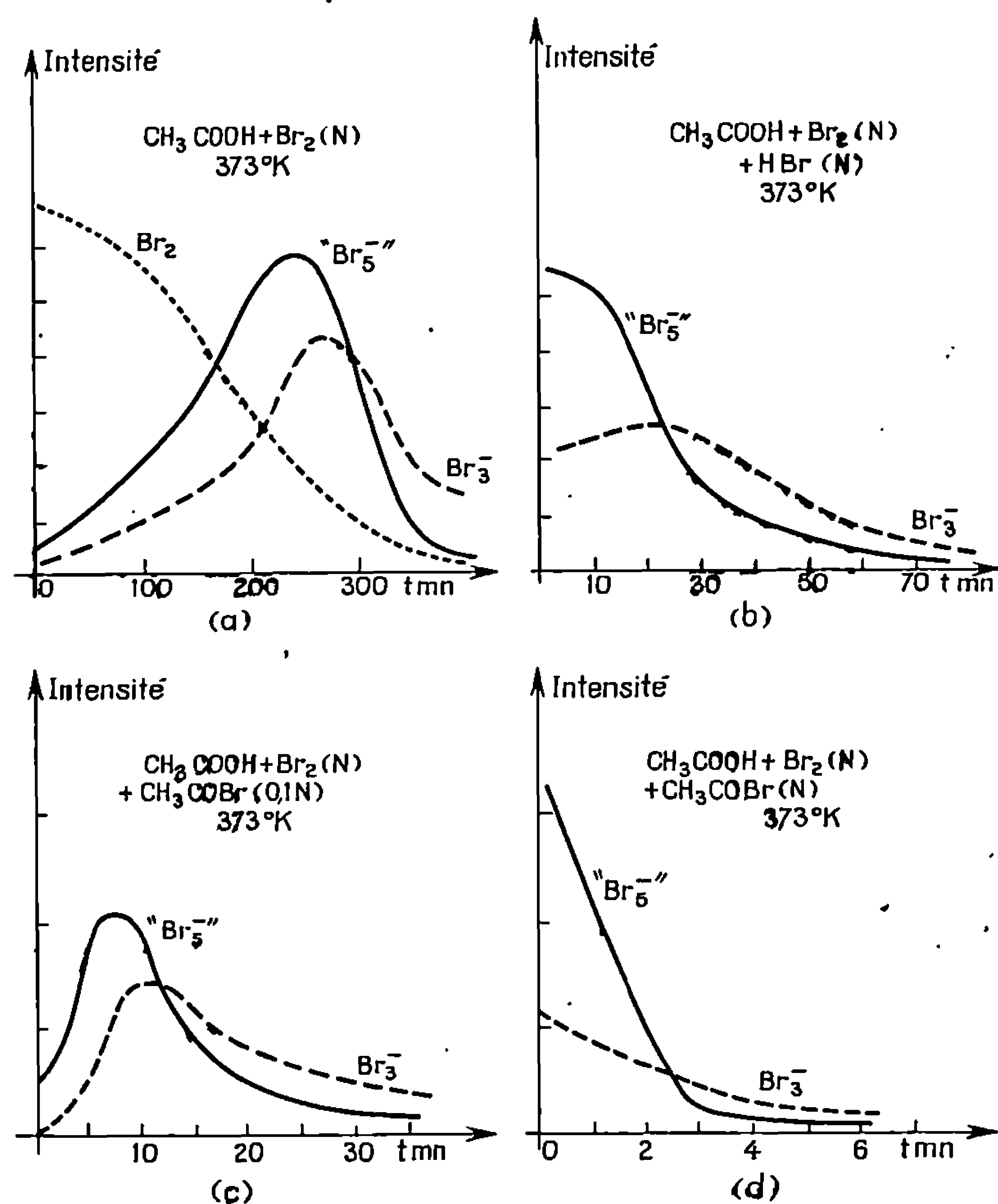


Fig. 3.

mesures dues aux variations d'absorption des mélanges, nous avons introduit un terme correctif calculé à partir de l'intensité de crête de la raie à 900 cm^{-1} du solvant.

Nous constatons que l'acide bromhydrique et le bromure d'acétyle ont, non seulement un rôle catalytique, mais qu'ils favorisent la transformation du brome moléculaire en brome associé.

Notons que dans la réaction non catalysée, il apparaît progressivement les raies du bromure d'acétyle, tandis que lors de la catalyse par l'acide bromhydrique (non représentée) ces raies sont présentes dès le début.

Ceci laisse supposer un rôle déterminant à l'acide bromhydrique dans la phase de formation du bromure d'acétyle.

Dans tous les cas, les bandes du bromure d'acétyle sont observables en fin de réaction.

Le rôle du bromure d'acétyle semble prédominant sur le plan catalytique car à concentration égale l'acide bromhydrique et le bromure d'acétyle augmentent les vitesses de réaction respectivement d'un facteur 6 et 90.

Le bromure de lithium déplaçant l'équilibre suivant :



$$CH_3COBr \rightleftharpoons CH_3CO^+ + Br^-$$

vers la forme moléculaire, son rôle inhibiteur sur la réaction de bromuration nous permet de penser que la forme active serait CH_3CO^+ ou une forme qui en dérive.

Dans une étape ultérieure nous envisageons de poursuivre l'étude du mécanisme de la réaction de l'α-bromuration des acides carboxyliques et d'atteindre les différentes grandeurs cinétiques en faisant varier les structures, les concentrations et la température, ainsi qu'en effectuant un dosage précis des entités présentes à chaque instant dans le milieu.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) A. Lapworth, *J. Chem. Soc.*, 85, 1904, p. 41.
(2) H. B. Watson, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 2067.
(3) L. Sajus, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2263.
(4) J. C. Evans et G. Y. S. Lo, *J. Org. Chem.*, 1967, p. 1483.

(*Laboratoire de Chimie organique* 3,
Laboratoire de Spectroscopie Raman,
Faculté des Sciences de Lille,
B. P. n° 36,
59-*Lille-Gare, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroboration en série monoterpénique. Influence inhabituelle d'un hydroxyle.* Note (*) de Mme **Yvonne Bessière-Chrétien** et M. **Brahim Meklati**, présentée par M. Henri Normant.

Deux alcools α, β-éthyléniques 5 et 13 ont été soumis à la réaction d'hydroboration-oxydation. Sur l'alcool 5, le diborane s'additionne de façon sélective, mais l'atome de bore se fixe sur le carbone le plus substitué de la double liaison; sur l'alcool 13, l'addition est également sélective, mais elle se fait du côté du pont gem-diméthylé.

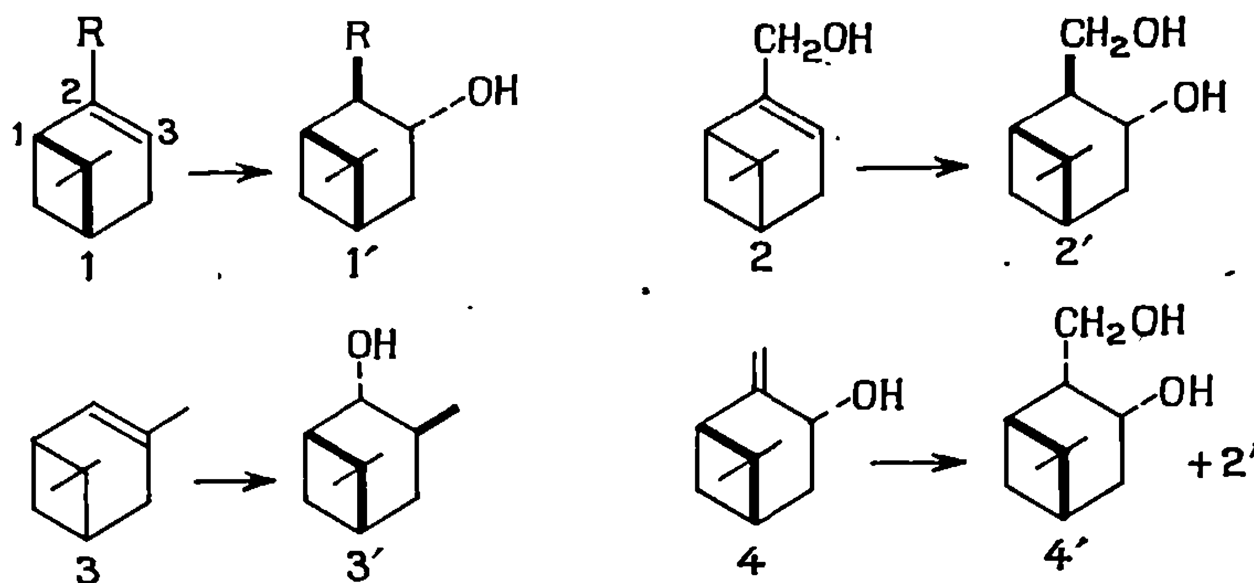
L'hydroboration des oléfines conduit à des résultats bien définis ([1]) : addition du bore de façon très prépondérante sur le carbone le moins substitué de la double liaison (influence électronique) et addition *cis* de l'hydrogène et du bore du côté le moins encombré de cette double liaison (influence stérique). Dans le cas de dérivés possédant une fonction allylique, l'addition du diborane n'est pas toujours régiospécifique sur une double liaison dissymétriquement substituée; la direction de l'addition varie avec l'électronégativité du substituant ([2]) :



Un cas notable d'addition inverse avec un dérivé isobuténylique a été étudié par H. C. Brown ([3]), mais il s'agit d'un éther vinylique et non d'un dérivé allylique :



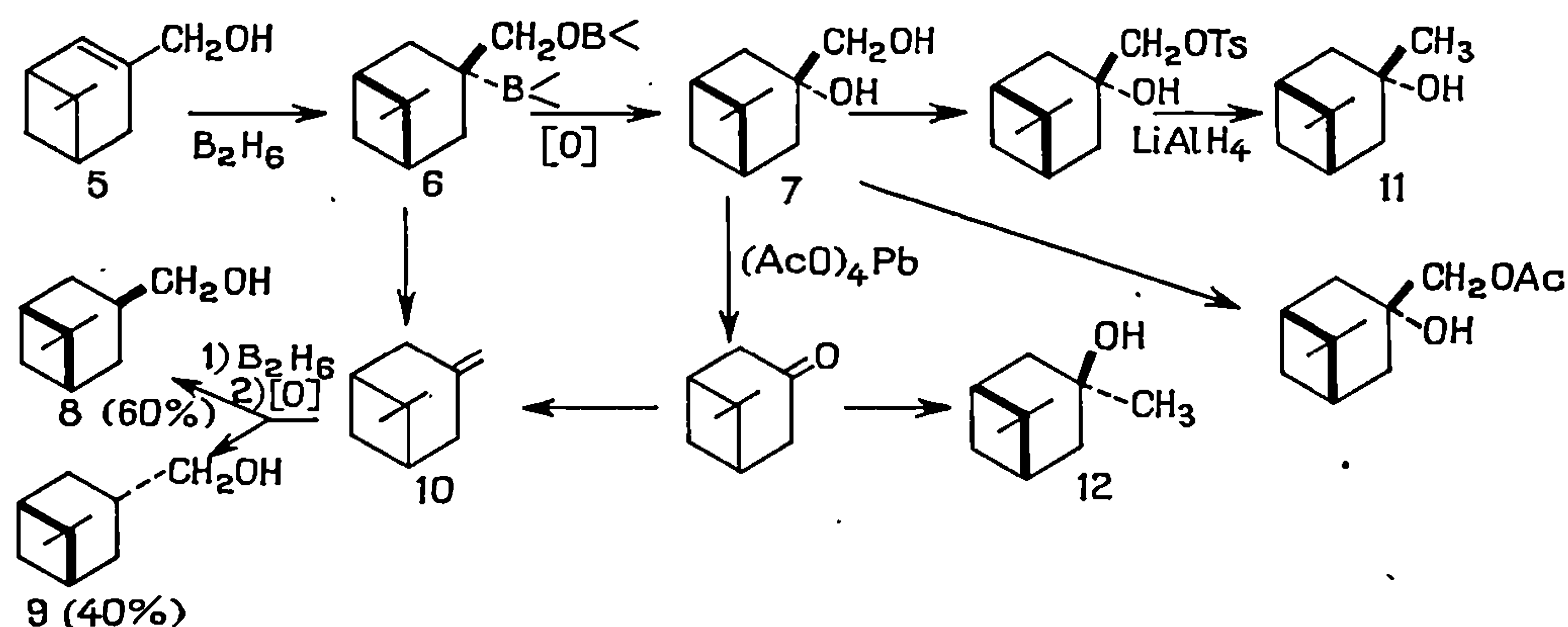
En série terpénique, les résultats suivants en particulier ont été décrits [α-pinène 1, R = CH_3 ([4]), apopinène 1, R = H ([5]), myrténol 2 ([6]), orthodène 3 ([7]), *trans*-pinocarvéol 4 ([6])] :



Nous avons étudié l'hydroboration de l'alcool 5 ([8]) et constaté un sens d'addition du diborane inverse de celui normalement attendu sur une

double liaison secondaire-tertiaire. Les produits formés correspondent à l'addition du bore sur le carbone 3 : la fraction légère du mélange obtenu après l'oxydation, 8 + 9, correspond à l'hydroboration de l'hydrocarbure 10 [9] intermédiairement formé à partir de 6 [2]; la fraction lourde du mélange est constituée par un diol 7. Le schéma I indique les réactions par lesquelles nous avons établi la stéréochimie des différents produits. Nous n'avons pu mettre en évidence les produits correspondant à la fixation du bore sur le carbone 2. Le rendement après distillation est de 71 % (15 % alcools, 56 % diol). C'est l'ordre de grandeur des rendements obtenus dans cette série, dans les réactions d'hydroboration-oxydation.

Schéma I.



L'effet attracteur de CH_2OH s'ajoute à l'effet important dû au diméthylcyclobutane dans le squelette bicyclique, effet qui permet d'obtenir l'alcool 1′ (R = H) dans la proportion de 95 % à partir de l'apopinène 1 (R = H).

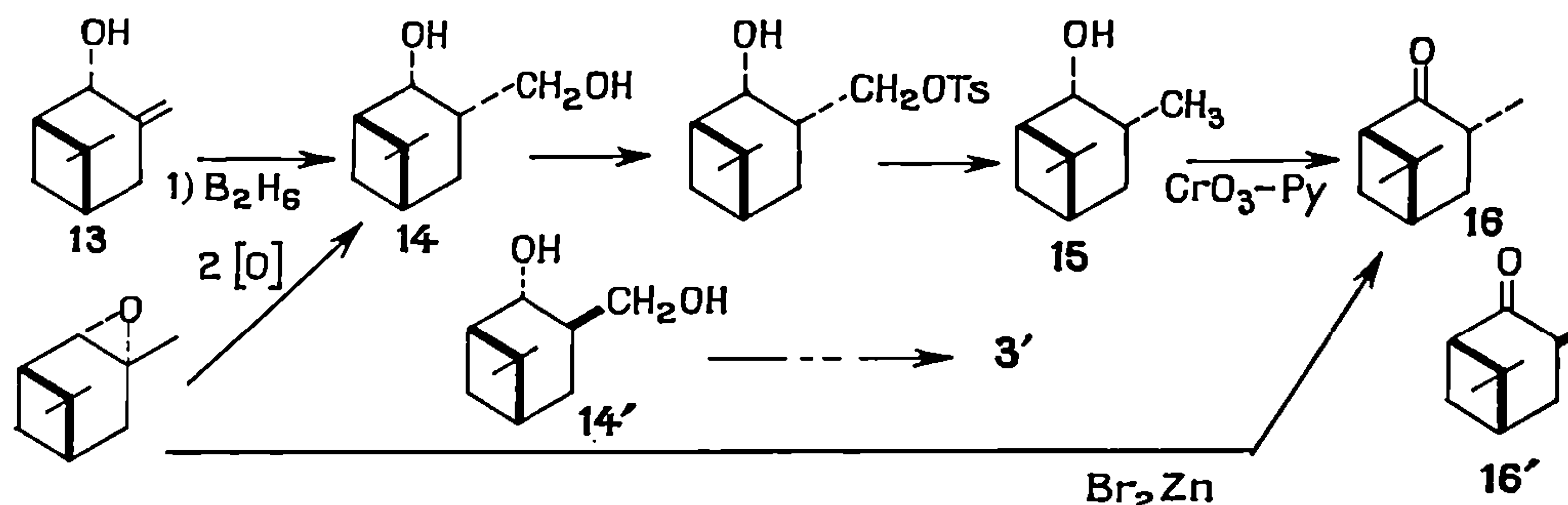
Dans le deuxième exemple d'alcool α, β-éthylénique, 13 [10], isomère allylique de 5, on observe un effet stérique très important. Le borate qui se forme dans le premier temps de la réaction [2] provoque un empêchement stérique suffisant du côté opposé au pont gem-diméthylé pour que l'addition se fasse du côté de ce pont. On obtient le diol 14 dont la stéréochimie a été démontrée par la suite des réactions indiquées dans le schéma II. Le diol 14′ correspondant à l'addition *trans* par rapport au pont gem-diméthylé se forme peut-être en très petite quantité : en effet, d'après la RMN, l'alcool 15 est souillé de 3 % environ d'un produit qui peut être l'alcool 3′ et la cétone 16 est également souillée d'un produit qui peut être la cétone épimère 16′ (identité dans les pics correspondant aux méthyles du pont).

Il faut noter la différence entre le résultat que nous venons de décrire et ceux précédemment obtenus avec le *trans*-pinocarvéol 4 [6b] : avec le diborane on observait seulement 55 % d'addition *cis* par rapport au pont

gem-diméthylé avec formation de 4′; avec le diisoamylborane, l'encombrement stérique du borate intermédiairement formé devenait tel que l'on obtenait uniquement 4′ en fin de réaction.

Les sélectivités observées dans ces deux réactions d'hydroboration, avec 5 et 13, sont donc très intéressantes : la première par l'addition du

SCHÉMA II.



bore sur le carbone le plus substitué d'une double liaison, la deuxième par l'addition du diborane du côté du pont gem-diméthylé, ce qui est inhabituel dans cette série ([11]).

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) H. C. BROWN, *Hydroboration*, W. A. Benjamin Inc., New York, N. Y., 1962.

(2) H. C. BROWN et O. J. COPE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1801.

(3) H. C. BROWN et R. L. SHARP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2915.

(4) H. C. BROWN et G. ZWEIFEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2544.

(5) Y. CHRÉTIEN-BESSIÈRE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 943.

(6) (*a*) Y. CHRÉTIEN-BESSIÈRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2182; (*b*) Y. CHRÉTIEN-BESSIÈRE et G. BOUSSAC, *Ibid.*, 1967, p. 4728.

(7) E. KLEIN et W. ROJAHN, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 1902.

(8) Y. BESSIÈRE-CHRÉTIEN et B. MEKLATI, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1315.

(9) A. W. BÜRGSTAHLER et R. E. STICKER, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 2435.

(10) Y. BESSIÈRE-CHRÉTIEN et J.-P. BRAS, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 200.

(11) Les produits décrits ont des données spectrographiques conformes qui seront prochainement publiées avec les détails expérimentaux dans un article complet sur ce travail.

(Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond,
75-Paris, 5e.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le caractère d'additivité des indices de réfraction d'halogénoéthanes.* Note (*) de M. **Henri Bizette**, Mlles **Anne-Marie Denis**, **Marie-Odile Rigo** et M. **Claude Zeller**, présentée par M. Jean Wyart.

Des polynômes adaptés par une méthode de moindres carrés aux résultats de mesures d'indices de liquides permettent de représenter ces grandeurs avec une approximation très satisfaisante et de mettre en évidence un caractère d'additivité dans la série des dérivés CF_3-CF_2Cl, CF_2Cl-CF_2Cl, $CFCl_2$-CF_2Cl, CCl_3-CF_2Cl. Les indices de réfraction sont mesurés par une méthode interférométrique [(1) à (3)]. Les mesures sont effectuées dans le spectre visible et dans le domaine de température couvrant la phase liquide des différents produits.

Nous avons cherché à exprimer le carré de l'indice de réfraction par un polynôme des deux variables $1/\lambda^2$ et T en partant des résultats de nos mesures. Les coefficients de ce polynôme sont déterminés de manière à avoir la meilleure approximation au sens des moindres carrés de l'ensemble des mesures.

Après avoir utilisé systématiquement des polynômes (4) de degrés variables en $1/\lambda^2$ et T, nous avons constaté qu'il suffit de s'arrêter aux degrés 1 en $1/\lambda^2$ et 1 en T, des degrés plus élevés pour l'une ou l'autre des variables n'améliorant pas le résultat. $n^2(T, \lambda)$ peut alors se mettre sous la forme de l'expression suivante :

$$(I) \qquad n^2(T, \lambda) = B_{11} + B_{12}.T + \frac{B_{21}}{\lambda^2} + \frac{B_{22}.T}{\lambda^2}.$$

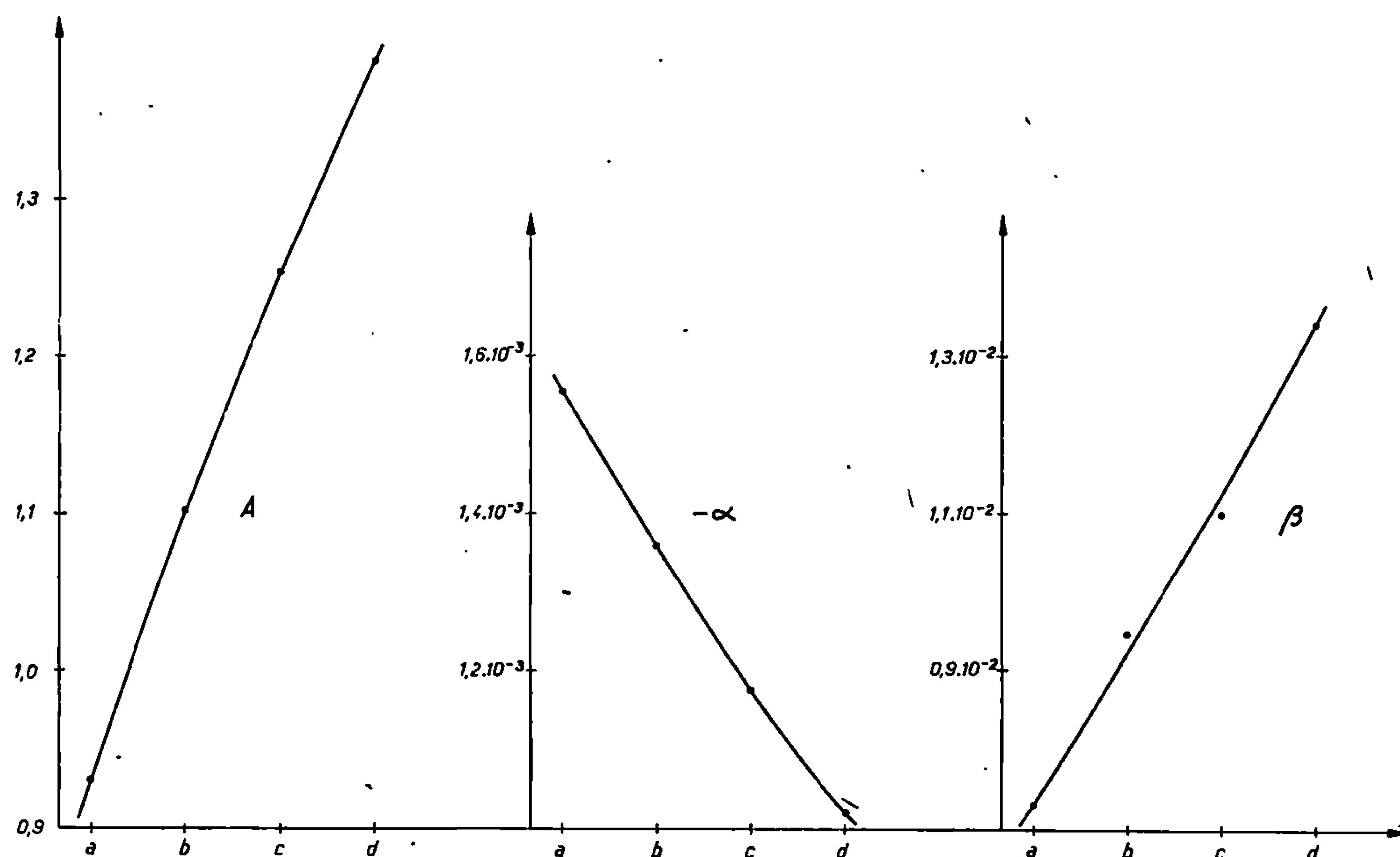
De cette manière les indices sont parfaitement représentés dans le domaine de température et de longueur d'onde considéré. Les différences entre les valeurs calculées et mesurées portent au maximum sur la quatrième décimale de l'indice.

On peut interpréter les coefficients de l'expression (I) en rapprochant cette expression expérimentale du développement de Taylor de la formule

de Ketteler-Helmholtz arrêté au même ordre. Nous pouvons mettre $(n^2 - 1)$ sous la forme

$$(II) \qquad (n^2 - 1) = A.(1 + \alpha T).\left(1 + \frac{\beta}{\lambda^2}\right) + \frac{\gamma T}{\lambda^2},$$

où α et β sont respectivement des coefficients de variation thermique et de dispersion; γ est une fonction de l'ensemble des coefficients, c'est pourquoi le caractère d'additivité n'apparaît bien que sur A, α et β. Les résultats des calculs sont consignés dans le tableau et les variations



de A, α et β en fonction de la composition chimique sont représentées sur la figure.

On peut noter que cette représentation est l'extension d'une formule de Cauchy en fonction de la température. Il nous a paru intéressant de mettre en évidence la variation continue des coefficients de la formule (II) en fonction de la composition chimique de la série des dérivés substitués

TABLEAU.

	B_{11}.	B_{12}.	B_{21}.	B_{22}.
(*a*)...	1,929 696 7	—0,144 767 68.10⁻²	0,067 849 188.10⁻¹	—0,102 960 47.10⁻⁴
(*b*)...	2,101 996 9	—0,149 811 10 »	0,104 357 40 »	—0,156 886 46 »
(*c*)...	2,253 360 7	—0,147 112 64 »	0,137 984 46 »	—0,182 051 07 »
(*d*)...	2,388 465 0	—0,141 989 87 »	0,186 487 90 »	—0,247 762 34 »

(*a*) CF_3-$CClF_2$ (F — 106°C; É — 38°C).
(*b*) $CClF_2$-$CClF_2$ (F — 94°C; É + 3,8°C).
(*c*) CCl_2F-$CClF_2$ (F — 36°C; É + 47°C).
(*d*) CCl_3-$CClF_2$ (F + 40,6°C; É + 91,5°C).

CF_3-$CClF_2$, ..., CCl_3-$CClF_2$. De plus, pour chacun de ces composés, le produit $\alpha . T_E$ (T_E, température d'ébullition) est remarquablement constant et a pour valeur 0,373, ce qui montre que l'équation (II) peut se mettre, en fonction de la température, sous une forme réduite.

Ce travail fait partie d'un ensemble de recherches sur les propriétés électrooptiques des halogénoéthanes.

(*) Séance du 27 juillet 1970.

(1) H. E. JHONS et J. O. WILHEM, *Can. J. Res.*, 15, A, 1937, p. 101-108.

(2) G. BRUHAT, *Bull. Un. Phys.*, n° 273, 1934, p. 449.

(3) R. GUILLIEN et A. GOLDET, *Ann. Phys.*, 10, 1938, p. 160.

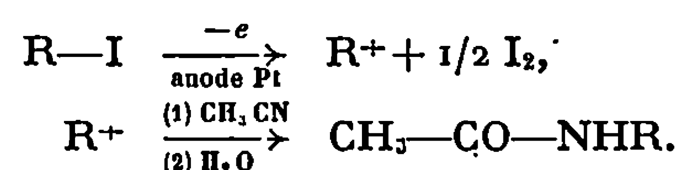
(4) Ces calculs ont été effectués sur l'ordinateur « C. A. E. » 510 de l'Institut de Calcul automatique de la Faculté des Sciences de Nancy, à l'aide de programmes de C. Zeller (*Thèse*, Nancy, 1968).

(Laboratoire Cryogénique de la Faculté des Sciences de Nancy, 2, rue de la Craffe et Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, E. R. A. n° 162 du C. N. R. S., 94, av. du Maréchal-de-Lattre-de-Tassigny, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Électrolyse d'iodures d'alcoyle dans l'acétonitrile. Étude des transpositions, formation d'amide allylique.* Note (*) de MM. **André Laurent** et **Robert Tardivel**, transmise par M. Max-Jean Mousseron.

Par oxydation anodique d'iodures d'alcoyle dans l'acétonitrile, il y a formation d'amides de substitution et de transposition. La transposition a été étudiée.
L'oxydation de l'iodure de cyclohexyle conduit à un amide allylique et au N-cyclohexylacétamide normalement attendu.

En 1967, Miller et Hoffmann [1] notent la formation de N-alcoylacétamides lors de l'électrolyse d'iodures d'alcoyle en solution dans l'acétonitrile. Ils admettent la formation d'un carbocation qui s'additionnerait sur le solvant comme l'avait déjà proposé Eberson [2] dans l'électrolyse d'acides carboxyliques :



$$R—I \xrightarrow[\text{anode Pt}]{-e} R^{+} + 1/2\ I_2,$$
$$R^{+} \xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ CH_3CN} CH_3—CO—NHR.$$

Un tel mécanisme laisse supposer que l'oxydation anodique des iodures peut s'accompagner de transpositions puisqu'il fait intervenir un carbocation. Nous avons entrepris l'étude de cette transposition en électrolysant, dans une cuve à compartiments séparés, différents iodures en solution dans l'acétonitrile (le perchlorate de lithium étant l'électrolyte support). Le potentiel anodique, contrôlé, est de 2 V par rapport à l'électrode de Pleskov.

Le tableau I montre que le carbocation formé par électrolyse d'iodures d'alcoyle peut, soit réagir directement sur le solvant, soit donner lieu à des transpositions. La transposition n'est totale qu'avec l'iodure d'isobutyle. Les cations primaires issus des iodures de *n*-propyle et de *n*-butyle ne se transposent que partiellement en cation secondaire ($\sim$ 40 % de transposition). Ce résultat est différent de celui que nous avons obtenu [3] au cours de l'électrolyse des acides carboxyliques correspondants, bien que les électrodes et le nucléophile (l'acétonitrile) soient identiques : les cations *n*-propyle et *n*-butyle formés à partir des acides *n*-butanoïque et *n*-pentanoïque se transposent totalement en cation secondaire.

L'oxydation anodique d'iodures arylalipbatiques (tableau II) ne donne pas lieu à des migrations prototropiques qui conduiraient pourtant à des carbocations benzyliques plus stables.

Par oxydation anodique de l'iodure de cyclohexyle, nous avons isolé le N-cyclohexylacétamide (I), ainsi que le N-(cyclohexényl-3) acétamide (II).

Récemment, par oxydation anodique du cyclohexène dans l'acétonitrile, Shono et coll. [4] ont mis en évidence seulement le N-(cyclohexényl-3)

TABLEAU I.

Amides formés par oxydation anodique d'iodures d'alcoyle en solution dans l'acétonitrile.

R—I. R=	Rdt %.	% produit de substitution CH_3—C(=O)—NHR	% produit de transposition CH_3—C(=O)—NHR'	Moyen de dosage.
CH_3—CH_2—CH_2—.....	70	60	R' = $(CH_3)_2$CH— 40	RMN
$CH_3(CH_2)_2CH_2$—.......	70	58	R' = $CH_3(C_2H_5)$CH— 42	RMN
$(CH_3)_2$CH—CH_2—.......	84	0	R'₁ = $CH_3(C_2H_5)$CH— 12 R'₂ = $(CH_3)_3$C— 88	Sépar. sur colon. SiO_2
$CH_3(C_2H_5)$CH—...........	54	100	0	RMN et CPV
[cycloheptyl]	79	∼100	[cyclohexyl] CH_3 traces	RMN et CPV

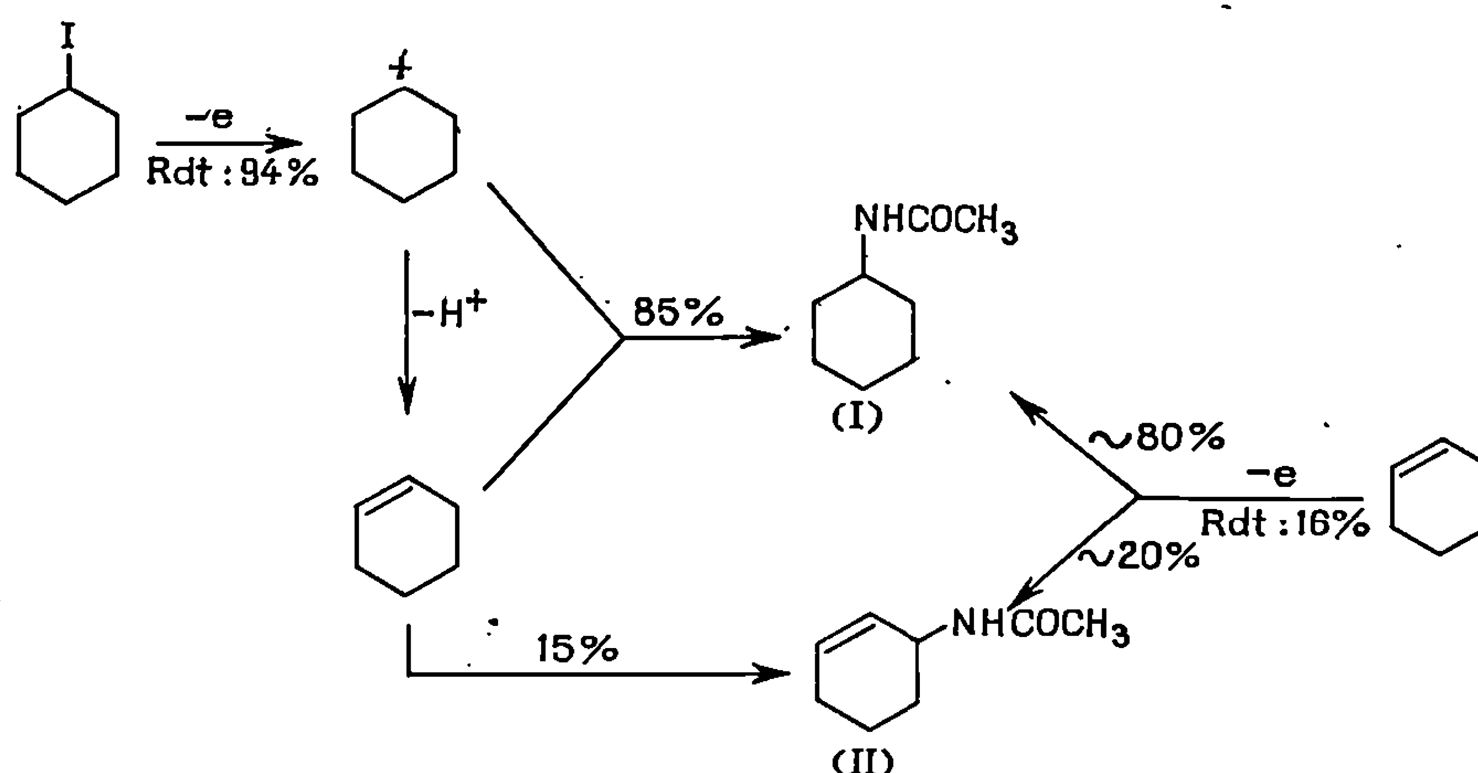
TABLEAU II.

Amides formés par oxydation anodique d'iodures arylaliphatiques en solution dans l'acétonitrile.

R—I. R=	Rdt %.	% produit de substitution CH_3—C(=O)—NHR	% produit de transposition CH_3—C(=O)—NHR'	Moyen de dosage.
Φ—CH_2—CH_2—......	93	100	0	CPV et RMN
Φ—CH_2—CH(—)—CH_3...	97	95	R'_1 = Φ—CH(—)—C_2H_5 traces R'_2 = Φ(CH_3)CH—CH_2— traces	RMN

acétamide (II). Nous pouvions donc supposer que du cyclohexène était apparu au cours de l'électrolyse de l'iodure de cyclohexyle (par perte d'un proton à partir du carbocation cyclohexyle) et que son oxydation anodique avait conduit à la formation de l'amide allylique (II).

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons essayé de reproduire l'expérience de Shono; quelles que soient les conditions expérimentales utilisées, l'oxydation anodique du cyclohexène dans l'acétonitrile conduit non seulement à l'amide allylique (II) mais surtout à l'amide saturé (I) (80 %), ce qui n'avait pas été signalé par Shono. Il en résulte que le N-cyclohexylacétamide (I) formé au cours de l'électrolyse de l'iodure de cyclohexyle peut aussi bien provenir du carbocation cyclohexyle que du cyclohexène.



Pour les deux iodures arylaliphatiques (tableau II), les rendements en amides sont pratiquement quantitatifs, ce qui exclut, pour l'intermédiaire carbocation, toute réaction autre que son addition sur le nitrile. Il n'en est pas de même avec les cations aliphatiques provenant des iodures rapportés dans le tableau I. Il se forme donc vraisemblablement des oléfines.

L'étude du cyclohexène ayant montré qu'une oléfine peut conduire à un amide allylique, il peut paraître surprenant que nous n'ayons pas isolé d'autres amides allyliques au cours des électrolyses des iodures rapportés dans le tableau I. En fait, les données de la littérature ([5]) montrent que les oléfines dérivant des iodures propylique et butyliques ont des potentiels de demi-vague trop élevés pour qu'elles puissent être oxydées dans nos conditions d'électrolyse. Par contre, nous n'avons pas trouvé la valeur du potentiel de demi-vague du cycloheptène. Une étude polarographique (effectuée avec le même électrolyte-support $LiClO_4$ que celui utilisé au cours de nos électrolyses) ne nous a pas permis d'atteindre cette valeur, car dans ces conditions, nous n'avons pas pu obtenir de vague d'oxydation bien définie pour le cycloheptène (tandis que pour le cyclo-

hexène, nous avons retrouvé la valeur de la littérature ([5]) $E_{1/2} = + 2{,}05$ V). Néanmoins, une électrolyse du cycloheptène nous a montré que son oxydation anodique était négligeable ($\sim$ 6 %) dans nos conditions, en raison d'une chute rapide de l'intensité. De ce fait, même si du cycloheptène est apparu lors de l'électrolyse de l'iodure de cycloheptyle, il n'a pas pu subir d'oxydation. Il est donc normal que nous n'isolions pas d'amide allylique autre que celui provenant du cyclohexène.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) L. L. Miller et A. K. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 593.
(2) L. Eberson et K. Nyberg, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 1567 et 1686.
(3) J. M. Kornprobst et A. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3657.
(4) T. Shono et T. Kosaka, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 6207.
(5) M. Fleischmann et D. Pletcher, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 6255.

(*Département de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la correspondance des lois de vitesse en cinétique des réactions chimiques dans les systèmes homogènes et dans les systèmes hétérogènes.* Note (*) de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Maurice Letort.

On précise, par analogie avec la cinétique des systèmes solide-gaz, la forme de la fonction $f(\xi)$ qu'il convient d'introduire en facteur dans l'expression de la vitesse en cinétique homogène pour rendre compte de l'existence de valeurs différentes de l'ordre en fonction des données initiales et de l'ordre en fonction du temps.

Dans une Note antérieure (1) nous avons dégagé la signification physique de la fonction $f(\xi)$ du degré d'avancement figurant dans l'expression de la vitesse d'un système hétérogène solide-gaz ouvert siège d'une réaction isolée, lorsqu'elle peut s'écrire :

$$(1) \qquad \frac{d\xi}{dt} = v(\mathrm{T}, \mathrm{P}_1, \ldots, \mathrm{P}_i, \ldots; \xi) = \varphi(\mathrm{T}, \mathrm{P}_1, \ldots, \mathrm{P}_i, \ldots) f(\xi).$$

En ce cas, les courbes $v(\xi)_{\mathrm{T}, \mathrm{P}_1, \ldots, \mathrm{P}_i, \ldots}$ obtenues pour différentes valeurs constantes des facteurs d'action T, P_1, ..., P_i, ... sont transformables l'une en l'autre par affinité.

Nous avions écrit par ailleurs (2) qu'une expression semblable s'applique à toute courbe de cinétique homogène répondant à la loi

$$(2) \qquad -\frac{d\mathrm{C}}{dt} = k(\mathrm{T})\, \mathrm{C}^n$$

car elle est de la forme $d\xi/dt = k(\mathrm{T}) f(\xi)$.

Nous nous proposons de montrer que cette assimilation n'est pas correcte et de rétablir la comparaison sur des bases rigoureuses, espérant en même temps contribuer à préciser ce qui différencie ou rapproche les méthodes et les raisonnements de la cinétique dans les systèmes hétérogènes et les systèmes homogènes.

Sans que cela restreigne la généralité des conclusions, nous considérerons, pour simplifier, un système solide-gaz avec un seul constituant gazeux, siège d'une réaction isolée telle que



$$(3) \qquad \nu_1 \mathrm{S}_1 + \gamma \mathrm{G} \rightarrow \nu_2 \mathrm{S}_2$$

et un système homogène gazeux ou liquide dont la réaction également stœchiométriquement simple, est par exemple une décomposition



$$(4) \qquad \nu_1 \mathrm{A}_1 \rightarrow \nu_2 \mathrm{A}_2 + \nu_3 \mathrm{A}_3.$$

Supposons que la réaction (3) dont, par hypothèse, la vitesse est donnée par une expression de la forme (1) lorsqu'elle est effectuée à pression P du gaz G constante en système ouvert, soit étudiée à volume V constant

en système fermé. P va devenir P(ξ). Si l'on peut considérer le gaz comme parfait : $P = P^0 + (\gamma RT/V)\xi$ et la vitesse s'écrira : $d\xi/dt = \varphi[P(\xi), T] f(\xi)$.

Admettons que, dans la fonction φ, les variables se séparent, ce qui est souvent le cas quand un seul processus est déterminant (1) :

$$\varphi[P(\xi), T] = k(T)\, g[P(\xi)] = k(T)\, \bar{g}(\xi).$$

A température constante, l'expression de la vitesse est

$$\frac{d\xi}{dt} = k(T)\, \bar{g}(\xi)\, f(\xi). \tag{5}$$

Si l'on répète l'expérience à différentes températures, on obtiendra encore une famille de courbes se transformant l'une en l'autre par affinité en portant $d\xi/dt$ en fonction de ξ, mais ces courbes ne représentent évidemment plus la variation du domaine uniforme d'extension du processus déterminant (1); on pourra cependant obtenir cette variation si l'on connaît la fonction $g(P)$. Si par exemple, elle est de la forme $g(P) = P^n$ et en réalisant l'expérience dans des conditions où le gaz est le réactif limitatif, on aura

$$\frac{d\xi}{dt} = k(T)\, (P^0)^n (1-\xi)^n f(\xi). \tag{6}$$

On obtiendra facilement n à l'aide de plusieurs expériences faites avec des P^0 différents en se plaçant à la même valeur du degré d'avancement; puis, en portant sur un graphique le terme $[1/(P^0)^n(1-\xi)^n]\, d\xi/dt$ en fonction de ξ, les courbes construites ainsi à différentes températures, transformables par affinité, donneront à un facteur constant près l'allure de la variation du domaine uniforme d'extension.

L'équation (6) établit la liaison avec la cinétique homogène dans un système fermé à volume constant en se limitant au cas où la réaction a lieu simultanément en tout point de la phase, à température constante.

Si l'équation de la vitesse est de la forme (2) et que le réactif A_1 soit limitatif, elle se transforme en

$$C^0\left(\frac{d\xi}{dt}\right) = k(T)\, (C^0)^n (1-\xi)^n. \tag{7}$$

Cette expression peut laisser croire que $(1-\xi)^n$ est une fonction de ξ jouant un rôle analogue à la fonction $f(\xi)$ des systèmes solide-gaz. Mais, en comparant les équations (6) et (7), on se rend compte qu'en réalité, $(C^0)^n(1-\xi)^n$ est seulement assimilable à $\bar{g}(\xi)$ [équation (5)] et non à $f(\xi)$. Comme c'est par définition même de ξ que l'on a $P = P^0(1-\xi)$ ou $C = C^0(1-\xi)$, les deux facteurs C^0 et $(1-\xi)$ du produit ne peuvent être séparés et si la vitesse est bien du type (2), il n'est pas possible que l'on ait des valeurs de l'ordre n différentes pour C^0 et pour $(1-\xi)$.

Si l'expérience conduit cependant à deux ordres différents (3), dans l'hypothèse où les courbes sont transformables l'une en l'autre par affi-

nité, c'est qu'il existe en facteur dans l'équation de vitesse en cinétique homogène une fonction supplémentaire de $\xi : (1-\xi)^{n'}$ traduisant une modification progressive des propriétés de la phase en fonction de la composition et comparable à $f(\xi)$. On doit donc transformer (7) en

$$C^0\left(\frac{d\xi}{dt}\right) = k(T)\,(C^0)^n (1-\xi)^n (1-\xi)^{n'}, \tag{8}$$

c'est-à-dire $v = -dC/dt = k(T)\,C^n(C/C^0)^{n'}$.

Lorsqu'on fait la détermination graphique de l'ordre :

a. Pour une seule valeur de C^0 :

$$\log v = \log k(T) + (n+n')\log C - n'\log C^0,$$

le terme $n'\log C^0$ est constant et l'on trouve comme valeur $(n+n')$ ou « ordre en fonction du temps ».

b. Pour une suite de valeurs de C^0, à ξ constant (et non pas seulement pour $\xi = 0$),

$$\log v = \log k(T) + n\log C^0 + (n+n')\log(1-\xi),$$

le terme $(n+n')\log(1-\xi)$ est constant (ou nul pour $\xi = 0$) et l'on trouve comme valeur n ou « ordre vrai ».

C'est ainsi que dans la décomposition de la vapeur d'acétaldéhyde (4) :

$$v = k(T)\,C^{\frac{3}{2}}\left[\frac{C}{C^0}\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{9}$$

La fonction $f(\xi)$ exprimant la modification des propriétés du milieu en fonction de la composition est $[C/C^0]^{1/2} = (1-\xi)^{1/2}$.

Ainsi, apparaît l'analogie avec la cinétique des systèmes solide-gaz : ayant obtenu l'ordre vrai n (qui est en fait le seul ordre par rapport à la concentration) par une suite d'expériences faites avec des C^0 différents à la même valeur de ξ, les courbes construites à différentes températures pour une valeur unique de C^0 en portant $[1/C_0^n\,(1-\xi)^n]\,v$ en fonction de ξ, transformables par affinité, donneront à un facteur constant près l'allure de la variation des propriétés de la phase en fonction de la composition. De la possibilité de transformation des courbes par affinité découle que cette fonction de ξ est un invariant par rapport à C^0 et à T.

(*) Séance du 27 juillet 1970.

(1) P. Barret, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1917.
(2) P. Barret, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1277.
(3) M. Letort, *J. Chim. Phys.*, 1937, p. 34 et 206.
(4) M. Letort, Conférences Société chimique de France et Société de Chimie physique, 28 mars 1941, extrait du *Bulletin de la Société chimique de France*, Masson, Paris.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Mise en évidence par analyse thermique différentielle de la complexité cinétique d'une réaction de déshydratation.* Note (*) de MM. Claude Comel, Bernard Mentzen et Michel Murat, transmise par M. Marcel Prettre.

Il est montré que l'obtention de plusieurs énergies d'activation à partir du dépouillement d'une courbe d'ATD n'est pas dénué de sens dans le cas d'une réaction de déshydratation. L'étude repose sur l'ensemble des résultats observés sur une trentaine de gypses d'origines diverses.

La détermination à partir d'une ou plusieurs courbes d'ATD, obtenues à des vitesses de chauffe différentes ou non, de l'énergie d'activation moyenne (E) du processus réactionnel d'une réaction de déshydratation peut se faire par diverses méthodes [(1), (2)] plus ou moins approchées. Toutes ces méthodes de dépouillement, fondées sur des transformées linéaires, sont sensées conduire à une seule valeur de E pour un processus donné.

Depuis longtemps, il a été observé des déviations plus ou moins importantes de linéarité attribuées aux approximations ou à des changements d'ordre, mais à chaque fois un seul ordre, tiré du dépouillement principal ou d'un dépouillement linéaire annexe, est finalement pris en considération. Il ne correspond qu'à une partie du processus à laquelle est associée une valeur de E, mais est attribué à tout le processus en moyenne après rectification des dépouillements.

Pourtant, si tant est que l'on puisse parler d'ordre, car on sait combien cette notion est ici critiquable (4), la thermogravimétrie permet dans ces cas de décomposer le processus en plusieurs étapes pour des réactions du type



solide 1 → solide 2 + gaz

auxquelles sont associées des valeurs différentes de E (3).

De ce qui précède, il s'ensuit que, nous affranchissant de l'ordre avec la méthode approchée de Piloyan et Novikova (2), qui donne seulement E, nous interprétons certaines déviations à la linéarité comme étant dues à un processus réactionnel complexe, dont nous distinguons certaines étapes.

En effet, quand on emploie cette méthode qui consiste à porter le logarithme de la température différentielle $\Delta\theta$ en fonction de l'inverse de la température absolue T, afin d'obtenir une droite de pente $-E/R$, il arrive qu'on observe indéniablement une mauvaise linéarité attribuable aux seules erreurs de méthode. Mais quand les points du graphe se placent systématiquement sur deux ou plusieurs droites de pentes bien définies,

il ne s'agit plus de hasard, et on doit considérer le processus réactionnel comme complexe et composé d'une suite d'étapes distinctes, auxquelles correspondent des énergies d'activation déterminées.

Cette interprétation s'appuie sur l'ensemble des résultats que nous avons publiés récemment ([5]) : en étudiant par macro-ATD le comportement thermique d'une trentaine de gypses d'origines variées, nous avons observé que les transformées linéaires $\log \Delta\theta = f(1/T)$ laissent apparaître deux ou trois tronçons rectilignes conduisant à des énergies d'activation que l'on peut logiquement rattacher à l'existence de « retards » à la déshydratation plus ou moins marqués.

La micro-ATD permet de déterminer plus précisément les différentes valeurs de E, par contre, elle révèle moins facilement les retards.

Ces différences sensibles entre les enregistrements de micro et de macro-ATD ont été mises récemment en évidence, par ailleurs, dans le cas de la déshydratation du gypse ([6]).

Discussion théorique. — La méthode de Piloyan et Novikova ([2]) se fonde sur une équation de vitesse de la forme

$$\frac{dx}{dt} = \mathrm{A}.e^{-\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT}}} f(x),$$

dans laquelle on considère que le facteur exponentiel a une influence prépondérante si la variation de la température en fonction du temps est suffisamment rapide : vitesse de chauffe de 300°C/h au moins, et si $f(x) = x^m (1 - x)^n$, m et n étant des nombres entiers ou fractionnaires.

De telles expressions doivent donc être vérifiées par toute technique appropriée avant d'entreprendre l'exploitation cinétique de courbes d'ATD. Au cours du processus réactionnel, des variations de m et n ne sont point à exclure, mais cela n'entrave en rien la détermination de E, si la forme de $f(x)$ est respectée.

Pour les gypses, $f(x)$ peut être de la forme $(1 - x)^{2/3}$ ([7]), expression qui se vérifie par ATG sur une très grande partie du processus, exception faite du début et de la fin de la réaction, pour lesquels cependant les fonctions $f(x)$ sont encore négligeables par rapport au facteur exponentiel.

Selon les conditions expérimentales ([8]), on peut vérifier d'autres lois cinétiques du type Avrami-Erofeev, Prout et Tompkins, etc., correspondant à des modèles de réactions de déshydratation faisant intervenir des nucléations contrôlées, des progressions d'interfaces, des diffusions, pour lesquelles $f(x)$ est toujours de la forme générale $x^m (1 - x)^n$.

En reprenant dans ces conditions les publications de Piloyan et Novikova ([2]) et celle plus générale de Reed et coll. ([9]), on peut conclure que si les courbes, $\log \Delta\theta = f(1/T)$, présentent plusieurs parties linéaires et donnent plusieurs valeurs distinctes de E, c'est que le processus est bien complexe et se déroule en plusieurs étapes distinctes.

Conclusion. — En s'appuyant sur la discussion précédente, il est donc possible d'étudier par ATD l'influence de l'histoire d'un hydrate sur son processus de déshydratation : influence du mode de formation, de traces d'impuretés, de défauts dans le réseau cristallin, etc.

De plus, la détermination de plusieurs énergies d'activation sur un seul pic d'ATD devrait permettre de se pencher sur son analyse mathématique aux fins de distinction entre plusieurs modes de fixation de l'eau d'hydratation, dont le départ ne nous est révélé que globalement.

(*) Séance du 27 juillet 1970.

(1) H. J. Borchardt et F. Daniels, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 41; H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 1702; E. S. Freeman et B. Carrol, *J. Phys. Chem.* 62, 1958, p. 394; L. Reigh, *J. Inorg. nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 1329.

(2) G. O. Piloyan et O. S. Novikova, *Russ., J. Inorg. Chem.* 12, 1967, p. 313; G. O. Piloyan, I. D. Ryabchikov et O. S. Novikova, *Nature*, 212, 1966, p. 1229.

(3) P. Gibart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 70.

(4) *Thermal Analysis*, 1965 (*Proc.* 1 *th Inier. Conference on thermal analysis*, Aberdeen, 1965, p. 176).

(5) M. Murat et C. Comel, *Comptes rendus*, 270, série D, 1970, p. 1849.

(6) J. J. Gardet, B. Guilhot, J. Piot et M. Soustelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 827.

(7) B. Molony et M. J. Ridge, *Trans. Faracay Soc.*, 49, 1953, p. 1297.

(8) M. C. Ball et L. S. Norwood, *J. Chem. Soc.*, 11, A, 1969, p. 1633.

(9) R. L. Reed, L. Weber, et B. S. Gottfried, *Ind. Engn. Chem.*, Fund. Ed., 4, 1965, p. 83.

(*Laboratoire de Cinétique chimique,*
Institut National des Sciences appliquées
de Lyon,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne, Rhône* et
Laboratoire de Chimie appliquée et
de Génie chimique
de la Faculté des Sciences de Lyon,
B. P. n° 6010,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination des constantes cinétiques relatives à l'oxydation anodique du platine.* Note (*) de Mme **Éliane Momot**, MM. **Maurice Bonnemay** et **Guy Bronoël**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude approfondie de l'oxydation anodique de métaux tels que le platine et l'or n'est possible que dans la mesure où le mécanisme réactionnel est défini avec certitude. Actuellement, il semble bien qu'il faille tenir compte d'un couplage entre un phénomène d'adsorption de l'eau

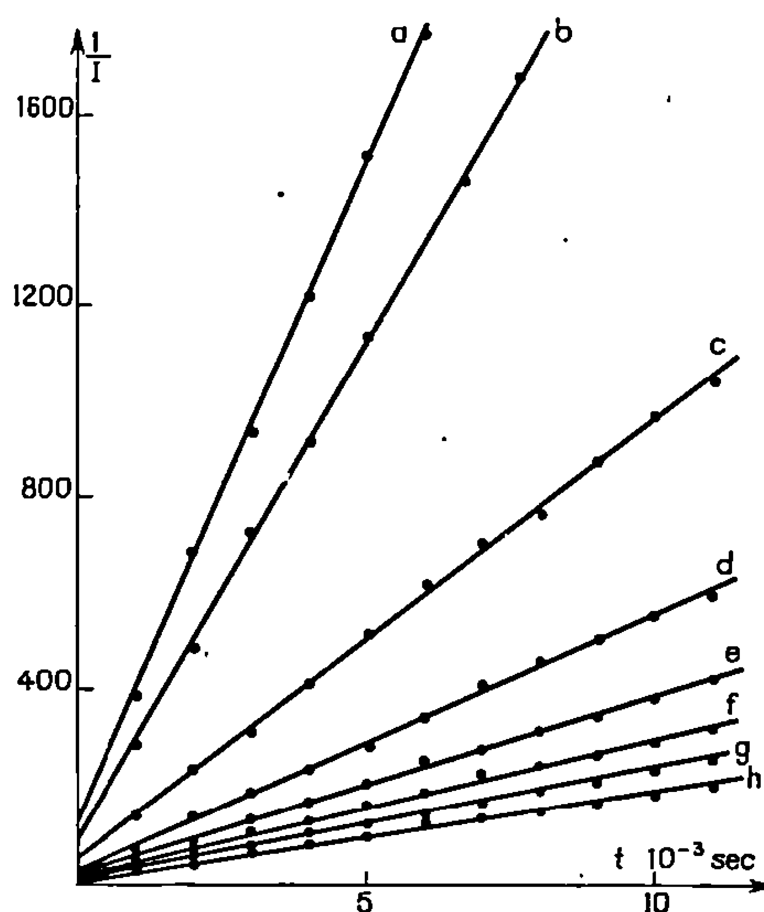


Fig. 1. — Courbes $1/I = f(t)$; Pt dans H_2SO_4, N à 80°C.

et le transfert électronique ([1]). Dans ces conditions l'analyse des courbes obtenues en régime potentiostatique peut être effectuée en se servant de la formule que nous avons récemment proposée :

$$I_t = \frac{1}{\dfrac{1}{K_0 c_0 \exp\left(\dfrac{\alpha z F \eta}{RT}\right)} + \dfrac{\vec{K} + \overleftarrow{K}}{K_0 c_0 \exp\left(\dfrac{\alpha z F \eta}{RT}\right)} t}. \quad (1)$$

La méthode expérimentale consiste à soumettre des électrodes de platine ou d'or, qui ont subi un prétraitement afin d'assurer une bonne reproductibilité de leur état de surface ([2]), à une perturbation potentiostatique

de forte amplitude. L'exploitation des courbes $I = f(t)$ nécessite une correction due à la présence d'une chute ohmique entre la sonde et l'électrode, et aux effets capacitifs de la double couche.

Si on admet que la capacité de double couche, C, shunte le circuit spécifique de la réaction faradique et qu'il existe, d'autre part, en série avec cet ensemble, une résistance de nature ohmique, R, on voit que le courant purement faradique I_{F_t} peut être déterminé en retranchant du courant total I_{F_t}, accessible à l'expérience, le courant capacitif I_{C_t}. Or le courant capacitif, $I_{C_t} = dq/dt$, et comme $q = C(V_0 - I_T R)$, on voit que

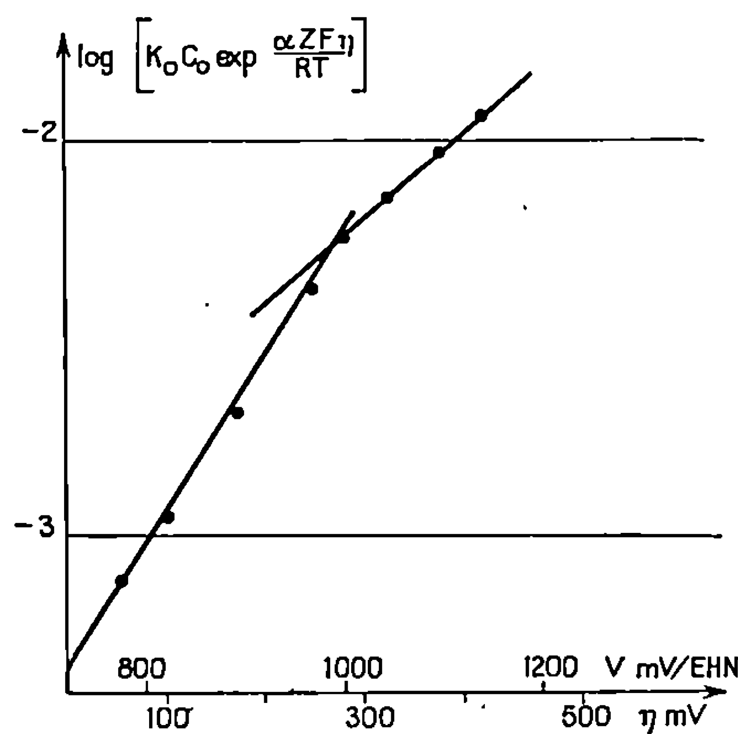


Fig. 2. — Courbes $\text{Log}[K_0 c_0 \exp(\alpha z F\eta/RT)] = f(\eta)$; Pt dans H_2SO_4, N à 80°C.

lorsque $I_{T_t} R \leq 10^{-2} V_0$, $I_{C_t} \leq 10^{-2} I_{T_t}$. Connaissant C et R il est possible de définir la partie de la courbe pour laquelle les effets capacitifs sont négligeables.

Compte tenu de la formule (1), les courbes $I = f(t)$, dans leur partie exploitable, sont retracées sous la forme $1/I = f(t)$.

1. Oxydation du platine a différentes surtensions. — La figure 1 représente les fonctions $1/I = f(t)$ obtenues pour des surtensions de : *a*-790, *b*-840, *c*-890, *d*-940, *e*-990, *f*-1040, *g*-1090, *h*-1140 mV/EHN sur une électrode de platine en contact avec une solution de H_2SO_4, N à 80°C.

A partir de l'ordonnée à l'origine qui est égale à $1/K_0 c_0 \exp(\alpha z F\eta/RT)$ il est possible, en traçant la courbe $\text{Log}[K_0 c_0 \exp(\alpha z F\eta/RT)] = f(\eta)$ de déterminer la valeur du produit αz. On constate, sur la figure 2, que dans le domaine de surtension étudié, il apparaît deux régions. La transition étant obtenue pour une surtension telle que le potentiel auquel est portée l'électrode est de 990 mV/EHN. Or les données thermodynamiques [3] indiquent qu'entre 980 et 1050 mV/EHN nous avons formation de PtO, réaction à deux électrons, alors qu'à un potentiel inférieur il y aurait formation de PtOH, mettant en jeu un électron [4].

En admettant que ce soit effectivement ces deux composés qui aient été formés, ce qui est vérifié par l'intégration de la courbe $I = f(t)$, on trouve pour :

$$z_1 = 1 \text{ électron}, \qquad \alpha_1 = 0{,}26,$$
$$z_2 = 2 \text{ électrons}, \qquad \alpha_2 = 0{,}08.$$

La faible valeur trouvée pour le coefficient de transfert α_2 est peut-être significative d'un mécanisme encore plus compliqué, l'échange électronique impliquant deux transferts successifs d'un électron.

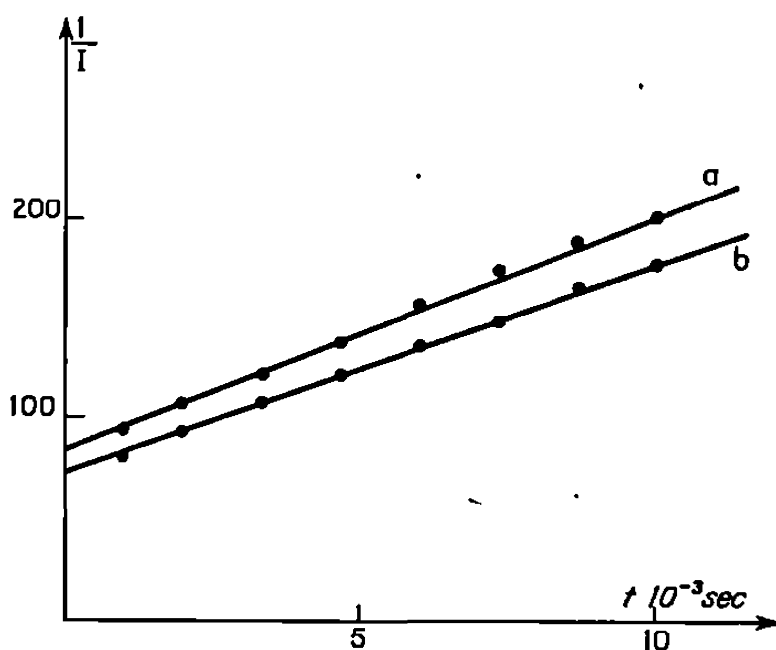
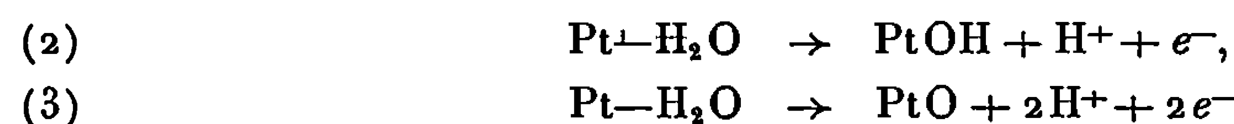


Fig. 3. — Courbes $1/I = f(t)$; Au dans H_2SO_4, N/100 à 20°C.
(*a*) $\eta = 725$ mV; (*b*) $\eta = 750$ mV.

La détermination des énergies d'activation de transfert pour les deux réactions



(2) $Pt-H_2O \rightarrow PtOH + H^+ + e^-$,

(3) $Pt-H_2O \rightarrow PtO + 2H^+ + 2e^-$

a été possible par l'analyse des expériences effectuées à 80 et à 90°C. Les valeurs trouvées sont :

$$W_1 = 11\,000 \text{ cal/mol}, \qquad W_2 = 11\,700 \text{ cal/mol}.$$

L'exploitation des résultats expérimentaux permet également d'atteindre la valeur $(\overrightarrow{K} + \overleftarrow{K})$ spécifique de la cinétique d'adsorption. Sachant que

$$\overrightarrow{K} = K_0 \exp - \frac{\overrightarrow{W}}{RT} \qquad \text{et} \qquad \overleftarrow{K} = K_0 \exp - \frac{\overleftarrow{W}}{RT},$$

il est possible à partir de la relation $(\overrightarrow{K} + \overleftarrow{K}) = f(T)$ d'apprécier les valeurs des énergies d'adsorption et de désorption qui ont été respectivement trouvées égales à 4 200 et 2 600 cal/mol.

Des essais effectués dans H_2SO_4, 0,01 N ont montré que dans ce milieu le comportement anodique du platine était identique. (Les valeurs trouvées pour le coefficient de transfert α sont les mêmes.)

2. Oxydation de l'or. — Cette étude n'a pas un caractère systématique mais a été effectuée afin de vérifier si le comportement anodique de ce métal était similaire à celui du platine. La figure 3 montre bien l'identité entre les mécanismes d'oxydation anodique de l'or et du platine.

Il est également intéressant de noter que la valeur du groupe $(\overrightarrow{K} + \overleftarrow{K})$, qui caractérise l'adsorption de l'eau, a été trouvée du même ordre pour les deux métaux étudiés dans les mêmes conditions de pH et de température.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) E. Momot, M. Bonnemay et G. Bronoël, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2108.

(2) E. Momot, M. Bonnemay, G. Bronoël et D. Doniat, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 196.

(3) M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 378,

(4) S. Schuldiner, T. B. Warner et B. J. Piersma, *J. Electrochem. Soc.*, 114. 1967. p. 343.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

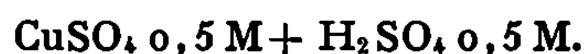
ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de l'électrocristallisation du cuivre par une méthode d'impédance.* Note (*) de M. **Israël Epelboin**, Mme **Françoise Lenoir** et M. **Robert Wiart**, présentée par M. Jean Wyart.

L'analyse en très basse fréquence de l'impédance complexe d'une cathode de cuivre en milieu sulfurique permet de mettre en évidence une impédance de diffusion au cours de l'électrocristallisation. En éliminant l'influence du transport de matière, on montre que plusieurs processus élémentaires peuvent intervenir dans la réaction d'électrocristallisation du cuivre.

La superposition à la tension continue de polarisation d'une composante sinusoïdale de faible amplitude permet de définir l'impédance complexe de l'électrode $Z = R - jG$. Dans la littérature, les mesures d'impédance relatives à l'électrocristallisation du cuivre sont effectuées généralement à des fréquences supérieures à quelques dizaines de hertz [(1), (2)]. Au laboratoire, des études récentes de l'impédance faradique ont montré que pour obtenir des renseignements, tant sur le transport de matière que sur le transfert de charge [(3), (4)], il est essentiel que le domaine de fréquences étudié soit étendu vers les très basses fréquences. Le but de cette Note est de montrer que cette analyse de l'impédance en très basse fréquence est essentielle pour étudier l'électrocristallisation du cuivre en milieu sulfurique.

La mesure de l'impédance de l'électrode s'effectue dans des conditions potentiostatiques. Un analyseur numérique de fonction de transfert utilisé avec un potentiostat sans déphasage interne (5) nous a permis de mesurer l'impédance d'une cathode de cuivre jusqu'à 6.10^{-3} Hz.

La solution électrolytique a la composition classique :

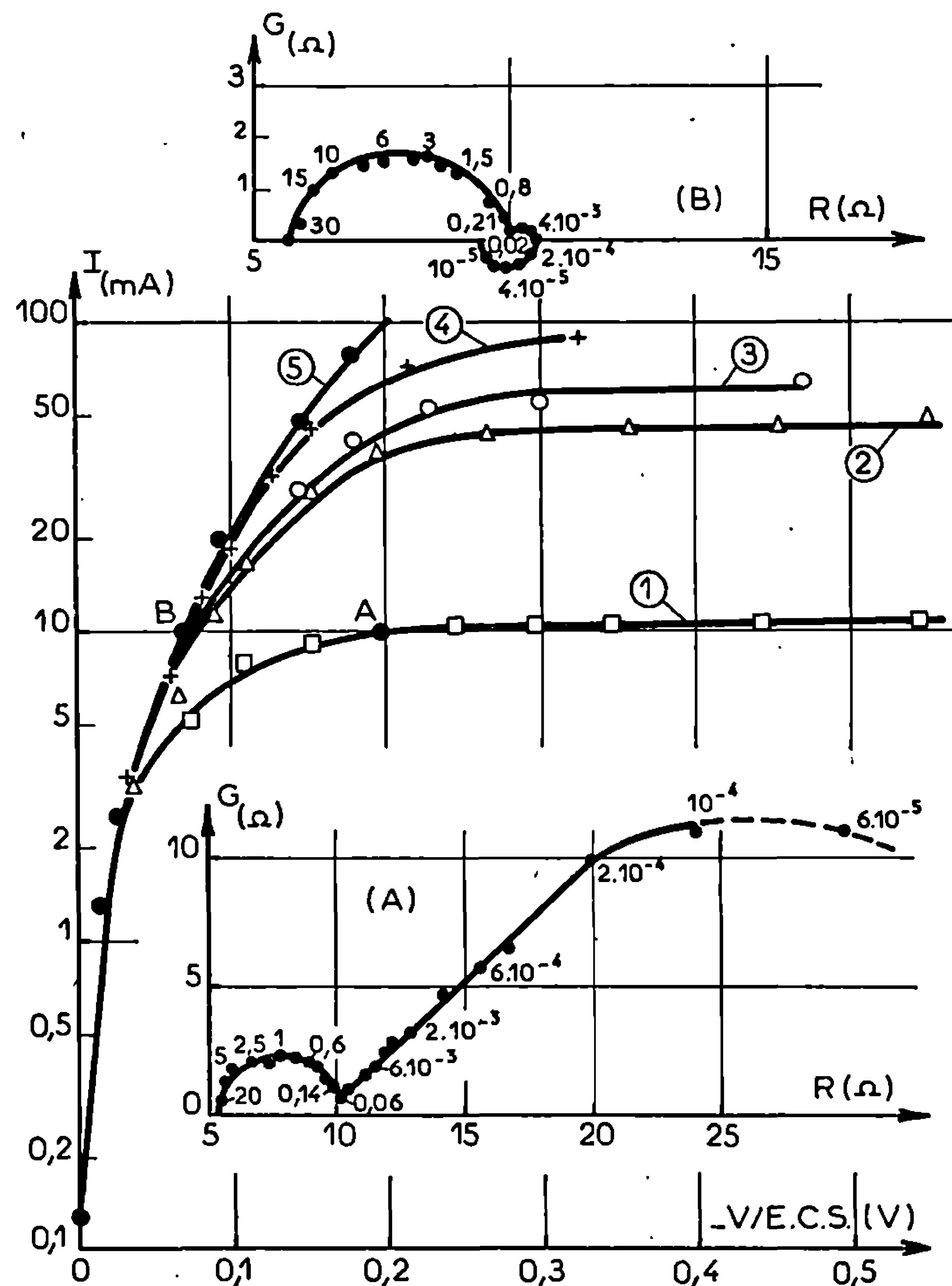


$$CuSO_4\ 0,5\ M + H_2SO_4\ 0,5\ M.$$

La température de l'électrolyte est maintenue à $26 \pm 0,2^{\circ}C$ et l'atmosphère de la cellule est désaérée par un barbotage d'azote. L'anode est constituée par un disque de cuivre pur (OFHC), de grande surface par rapport à la cathode et disposée parallèlement au plan de la cathode. L'électrode de référence est une électrode au calomel en solution saturée de KCl (ECS). Les dépôts sont effectués sur la section droite de cylindres de cuivre, de surface 0,2 cm^2; avant chaque dépôt, la surface de l'électrode est polie mécaniquement sur du papier émeri 600. L'utilisation d'une électrode à disque tournant permet d'étudier l'influence sur la réaction cathodique du transport de matière par diffusion convective.

Pour différentes valeurs de la vitesse de rotation de l'électrode, nous avons représenté sur la figure ci-contre les courbes courant-tension I-V obtenues dans des conditions stationnaires. La tension cathodique V est corrigée du terme de chute ohmique $R_e I$ inclus dans la tension mesurée. La résistance de l'électrolyte R_e est égale à $5,3 \pm 0,2\ \Omega$.

Dans le cas où l'électrode est immobile ($\Omega = 0$), le courant d'électrocristallisation I atteint une valeur limite de 11 mA à partir d'une tension V de — 0,25 V/ECS. On constate que ce courant est influencé par la vitesse de transport par diffusion convective des ions métalliques. En effet, lorsque



Courbe courant-tension cathodique I-V
en fonction de la vitesse de rotation Ω de l'électrode à disque tournant :
courbes 1 à 5; Ω = 0,250, 400, 1000 et 2 500 tr.mn⁻¹.
Les deux diagrammes d'impédance (A) et (B), obtenus aux points A et B,
sont paramétrés en kilohertz.

l'électrode à disque tourne à une vitesse comprise entre 250 et 1000 $tr.mn^{-1}$, la valeur limite du courant augmente avec Ω, et il faut atteindre une vitesse de rotation au moins égale à 2 000 $tr.mn^{-1}$ pour que la courbe courant-tension ne dépende plus de Ω. Nous avons limité le tracé de la courbe à une tension au-delà de laquelle le courant ne prend plus une valeur stationnaire, mais croît avec le temps et où le dépôt devient pulvérulent ([6]).

En effectuant des mesures d'impédance à des fréquences suffisamment basses, nous avons trouvé que l'allure du diagramme d'impédance est différente selon que le courant dépend ou non de Ω. A titre d'exemple, nous avons représenté dans le plan complexe (R, jG) deux diagrammes d'impédance obtenus à 10 mA; l'axe imaginaire est orienté dans le sens capacitif et les fréquences sont exprimées en kilohertz.

Le diagramme (A), en bas de la figure, est obtenu au point A de la courbe courant-tension 1, pour V = — 0,2 V/ECS. Il est relatif à une électrode immobile et le courant est très voisin de sa valeur limite. En haute fréquence, l'impédance faradique est court-circuitée par la capacité de double-couche et la partie réelle R de l'impédance tend vers la résistance R_e de l'électrolyte, La valeur de la capacité considérée en parallèle sur l'impédance faradique varie avec la fréquence : elle est de 210 $\mu F.cm^{-2}$ à 270 Hz et de 40 $\mu F.cm^{-2}$ à 20 kHz; cette dernière valeur correspond à l'ordre de grandeur généralement admis pour la capacité de double couche [(2), (7)]. Pour des fréquences inférieures à celles utilisées dans un travail récent (2), l'impédance de diffusion semble prédominante. En effet, entre 60 et 0,2 Hz, cette impédance est de type Warburg car le diagramme peut être assimilé à une droite inclinée à 45° et la partie imaginaire G varie comme l'inverse de la racine carrée de la fréquence. En outre, lorsque la fréquence est inférieure à 0,1 Hz, on constate, en accord avec les études concernant l'impédance de diffusion des électrodes en solutions concentrées (8), que G diminue sous l'influence de la diffusion convective et, à fréquence nulle, R doit tendre vers la résistance de polarisation déduite de la courbe courant-tension (environ 50 Ω). L'extrapolation à fréquence nulle du premier arc de cercle conduit à une valeur de R = 11 Ω, nettement différente de la résistance de polarisation. Cependant, dans la littérature (2), pour les mêmes solutions électrolytiques, cette résistance obtenue par extrapolation du premier arc de cercle est confondue avec la résistance de polarisation.

En se limitant aux fréquences supérieures à 60 Hz, on pourrait supposer que la réaction de transfert s'effectue en deux étapes successives : $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+} \rightarrow Cu^{0}$ et que c'est la première étape qui est déterminante, dès que la surtension dépasse quelques dizaines de millivolts [(7), (9)].

Afin de pouvoir effectuer une analyse plus précise de l'impédance de transfert, nous avons essayé d'éliminer l'influence du transport de matière par diffusion convective en faisant tourner l'électrode suffisamment vite, pour que le courant soit indépendant de Ω. Dans ces conditions, si la réaction de transfert s'effectue suivant le mécanisme précité, l'impédance faradique devrait se réduire à une résistance de transfert et le diagramme à un demi-cercle. Or, l'analyse fine des diagrammes d'impédance révèle d'autres processus élémentaires. A titre d'exemple, le diagramme (B) est obtenu au point B de la courbe courant-tension 5 : Ω = 2 500 $tr.mn^{-1}$, V = — 0,066 V/ECS. En haute fréquence, la résistance est égale à R_e

et comme précédemment, la capacité placée en parallèle sur l'impédance faradique disperse avec la fréquence : elle varie de 25 à 60 $\mu F.cm^{-2}$ quand la fréquence passe de 15 kHz à 800 Hz. On constate que ce diagramme ne se ramène pas à un simple demi-cercle, puisqu'on obtient en basse fréquence une deuxième boucle capacitive entre 20 et 1 Hz environ, et une boucle inductive ($G < 0$) en dessous de 1 Hz. Cependant, l'extrapolation à fréquence nulle du demi-cercle obtenu en haute fréquence conduit à une résistance très voisine de la résistance de polarisation. Une telle allure du diagramme persiste entre 2,5 et 14 mA.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) A. Ichikawa et S. Haruyama, *J. Electrochem. Soc. Jap.*, 34, n° 1, 1966, p. 21; A. Ichikawa, *J. Electrochem. Soc. Jap.*, 34, n° 2, 1966, p. 85.
(2) Z. A. Tkachik, K. M. Gorbunova et E. S. Seavastyanov, *Elektrokhymya S. S. S. R.*, 5, n° 3, 1969, p. 351.
(3) R. Wiart, *Thèse*, *Oberfläche Surface*, 9, n° 10, 1968, p. 213; n° 11, p. 241; n° 12, p. 273.
(4) I. Epelboin et M. Keddam, *J. Electrochem. Soc.*, 117, n° 8, 1970, p. 1052.
(5) I. Epelboin, C. Gabrielli et J. C. Lestrade, *Rev. gén. Électr.*, sept. 1970.
(6) N. Ibl et K. Schadegg, *J. Electrochem. Soc.*, 114, n° 1, 1967, p. 54.
(7) E. Mattson et J. O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 1586.
(8) M. Keddam, *Thèse*, Paris, 1968, Ao 2192.
(9) F. Chao et M. Costa, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4015.

*(Physique des Liquides
et Électrochimie,
Groupe de Recherche
du C. N. R. S.,
associé à la Faculté des Sciences,
9, quai Saint-Bernard,
75-Paris, 5e.)*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude, par spectroscopie infrarouge, de la solvatation d'esters polyacryliques en présence d'un solvant donneur de proton.* Note (*) de MM. **Thierry Lucas**, **Claude Quivoron** et **Bernard Sébille**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié, à partir de mélanges de chlorure de méthylène et de trifluoroéthanol, les spectres infrarouges de divers échantillons d'esters polyacryliques dans la région 1650-1800 cm^{-1}. Nous avons examiné en particulier l'influence des dimensions macromoléculaires sur l'aptitude de ces composés à former des liaisons hydrogène avec le trifluoroéthanol.

Le pouvoir accepteur de proton d'un composé est caractérisé, en général, par les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre de formation de liaison hydrogène (constante d'association, variations enthalpique et entropique). Des mesures quantitatives, effectuées à partir de spectres infrarouges, permettent d'atteindre ces grandeurs par des méthodes qui ont fait l'objet de nombreuses publications [(1) à (4)].

Nous avons cherché, par une méthode semi-quantitative, à préciser le pouvoir accepteur de protons d'échantillons de polyacrylate de méthyle et de polyacrylate d'(éthyl-2)-hexyle de divers degrés de polymérisation, en solution dans des mélanges chlorure de méthylène-trifluoroéthanol. Nous avons ensuite effectué des mesures similaires avec les molécules modèles correspondantes : l'isobutyrate de méthyle et l'isobutyrate d'(éthyl-2)-hexyle. Ce type de mesures doit être rapproché de travaux antérieurs concernant des molécules possédant des fonctions amide [(5), (6)] ou ester (7). D'une manière générale, il apparaissait que les polymères avaient une basicité toujours plus faible que celle des modèles correspondants dès que les sites accepteurs étaient suffisamment rapprochés.

La méthode d'évaluation du pouvoir accepteur repose sur l'observation du spectre infrarouge dans la région de la vibration de valence du groupe C=O de l'ester. La formation d'un complexe par liaison hydrogène avec des molécules de trifluoroéthanol fait apparaître une bande de vibration à une fréquence inférieure mais très voisine de la précédente. Il est possible de décomposer le massif d'absorption résultant en deux bandes correspondant au vibrateur C=O libre et au vibrateur C=O lié, à l'aide d'un analyseur de courbes « Du Pont de Nemours », type 301. La contribution relative de chacune des bandes peut être ainsi précisée quantitativement et permet d'atteindre la proportion de complexe formé. Étant données les fortes concentrations en solvant donneur de proton utilisées, le coefficient d'extinction moléculaire du vibrateur C=O ne peut être assimilé à celui qui est mesuré dans le chlorure de méthylène pur. Aussi une mesure précise

de la concentration des espèces présentes ne peut être obtenue. Cependant, dans des mélanges binaires de solvants de composition identique, il nous a semblé légitime de comparer la basicité des divers accepteurs par la contribution relative des bandes « libre » et « liée ». A titre d'exemple, les figures 1 et 2 montrent l'analyse du spectre du polyacrylate de méthyle ($\overline{DP}_n = 5\,400$) et de l'isobutyrate de métbyle en solution diluée dans un même mélange chlorure de méthylène-trifluoroéthanol contenant 15 % en volume de donneur de proton. La comparaison des deux figures met en évidence la formation nettement plus importante de complexe avec l'isobutyrate, ce qui confirme une basicité plus élevée.

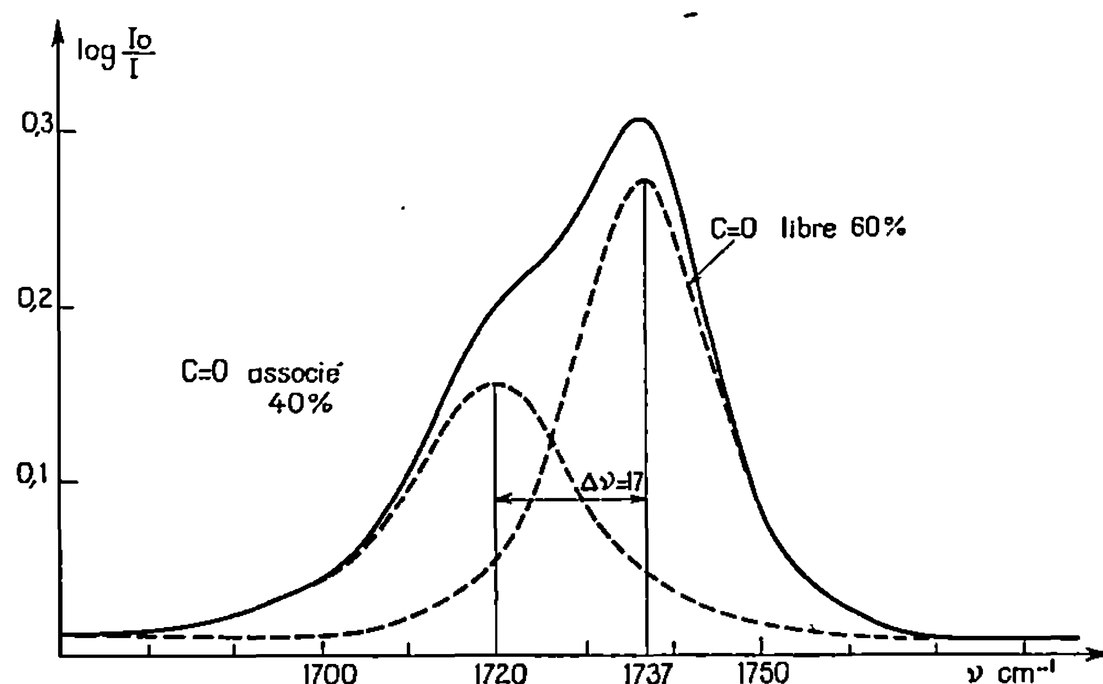


Fig. 1.

Massif d'absorption ν(C=O) d'un échantillon de polyacrylate de méthyle ($\overline{DP}_n = 5\,400$) en solution diluée dans un mélange chlorure de méthylène-trifluoroéthanol contenant 15 % en volume de donneur de proton.

Nous avons, selon la même méthode de déconvolution, examiné d'autres échantillons de polyacrylate de méthyle de degré de polymérisation plus faible. Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus pour des

TABLEAU.

Échantillon.		$\overline{DP}_n$.	Pourcentage de la surface totale correspondant au vibrateur C=O libre. TFE = 15 %.	TFE = 40 %.
Isobutyrate de méthyle		–	28 ± 3	16 ± 4
Polyacrylate de méthyle	C	2,5	51 ± 2	40 ± 2
	B	18	57 ± 2	46 ± 2
	A 7	5 400	60 ± 2	48 ± 2
Isobutyrate d'éthyl-2 hexyle		–	–	6 ± 4
Polyacrylate d'éthyl-2 hexyle	B	4	–	34 ± 3
	A 2	5 400	–	62 ± 2

mélanges chlorure de méthylène-trifluoroéthanol comportant 15 et 40 % en volume de ce dernier. La complexation plus difficile du groupement C=O indique que le pouvoir accepteur s'affaiblit lorsque le degré de polymérisation augmente. Ce dernier ne joue un rôle important que dans les tous premiers termes, et l'effet est très vite limité puisque la différence de basicité entre les échantillons de degré de polymérisation 18 et 5 400 semble, d'après nos mesures, peu marquée.

Nous avons effectué parallèlement une comparaison analogue avec le polyacrylate et l'isobutyrate d'(éthyl-2)-hexyle (*voir* tableau). Il est remarquable de constater que les différences de pouvoir accepteur de proton entre

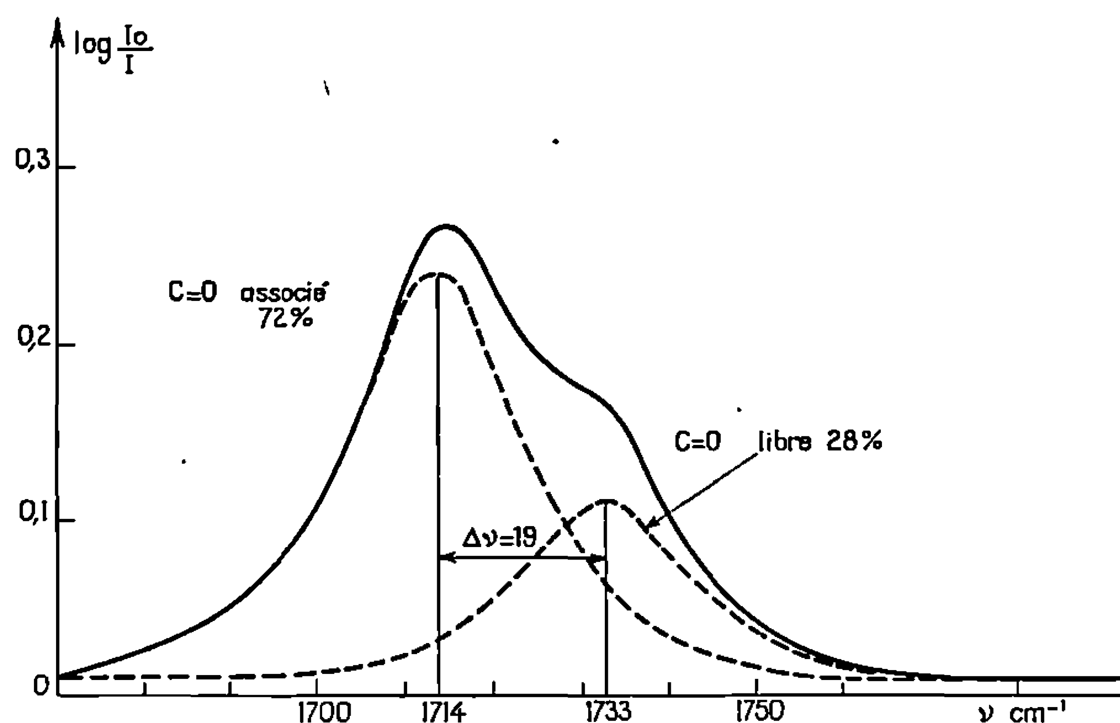


Fig. 2.

Massif d'absorption ν(C=O) de l'isobutyrate de méthyle en solution diluée dans un mélange chlorure de méthylène-trifluoroéthanol contenant 15 % en volume de donneur de proton.

le modèle, l'oligomère et le polymère sont beaucoup plus accentuées que dans le cas précédent. La comparaison des valeurs des deux parties du tableau indique que l'isobutyrate de méthyle est moins basique que l'isobutyrate d'éthyl-hexyle, tandis que l'on observe l'inverse dans le cas des polymères. Ainsi, pour les polymères, l'encombrement stérique local, qui limite l'accessibilité des groupements C=O, semble, plutôt que la masse moléculaire, le facteur le plus important de la complexation. Dans le cas des modèles, la présence d'un substituant hydrocarboné renforcerait leur caractère accepteur de proton.

Précisions expérimentales. — Les polymères ont été obtenus en solution dans le benzène à l'aide d'un catalyseur de type radicalaire. Les oligomères ont été préparés en présence de thiophénol agissant comme limiteur de chaînes [8]. Il a été nécessaire d'effectuer des corrections pour tenir compte de la présence de ces extrémités de chaînes. Les degrés de poly-

mérisation des oligomères ont été déterminés par osmométrie et par dosage des groupements terminaux.

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) BELLON, *Thèse*, Bordeaux, 1960.
(2) P. PINEAU, *Thèse*, Bordeaux, 1961.
(3) T. GRAMSTAD, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 497.
(4) C. QUIVORON et J. NÉEL, *J. Chim. Phys.*, 9, 1966, p. 1199.
(5) P. COMBELAS, F. CRUEGE, J. LASCOMBE, CL. QUIVORON, M. REY-LAFON et B. SÉBILLE, *Spectrochimica Acta*, 26 A, 1970, p. 1323.
(6) M. H. BARON, J. DE VILLEPIN, C. QUIVORON et M. L. JOSIEN, *J. Chim. Phys.*, 1970 (sous presse).
(7) G. P. MIKHAILOV et A. L. SMOLYANSKII, *Optics and Spectroscopy*, 15, 1963, p. 254 et 416.
(8) T. LUCAS, *Thèse*, Paris, 1970.

(T. L. : *Laboratoire de Chimie macromoléculaire appliquée du C. N. R. S., Section Peintures et Vernis, 2, rue Henry-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne;*
Cl. Q. et B. S. : *Laboratoire de Physicochimie macromoléculaire E. S. P. C. I., associé au C. N. R. S., 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Formation de polycondensats tridimensionnels par réaction secondaire pendant la polycondensation d'un ω-amino-alcool et d'un diacide aliphatique.* Note (*) de M. **Bruno Jasse**, présentée par M. Georges Champetier.

La polycondensation d'un ω-aminoalcool à longue chaîne carbonée avec un diacide aliphatique conduit à la formation de polycondensats tridimensionnels insolubles par suite d'une réaction de désamination. Les polymères obtenus possèdent cependant une structure cristalline mise en évidence par diffraction des rayons X.

La formation de polycondensats par réaction entre un aminoalcool et un diacide aliphatique est décrite dans la littérature. Les auteurs se sont intéressés à l'éthanolamine comme aminoalcool, tout en utilisant différents diacides aliphatiques (1). Ce choix est dicté par l'intérêt économique des matériaux de départ.

Au cours de ces études il n'est pas fait mention de la formation de polymères tridimensionnels et les produits obtenus possèdent en général les propriétés des polymères filables.

Nous nous sommes intéressé à la condensation d'un ω-aminoalcool facilement accessible à partir d'un ω-aminoacide industriel, l'acide amino-11 undécanoïque. La réduction par l'hydrure d'aluminium et de lithium de l'ester éthylique de cet aminoacide permet d'obtenir l'amino-11 undécanol avec un rendement de 83 %.

Tableau I.

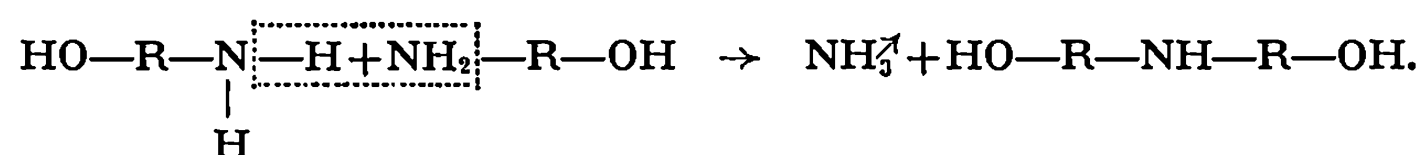
Diacide.	% insoluble dans le polycondensat.	Diacide.	% insoluble dans le polycondensat.
Adipique	35	Sébacique	75
Pimélique	40	Tridécanedioïque	88
Subérique	65	Tétradécanedioïque	43
Azélaïque	62		

Nous avons polycondensé cet aminoalcool avec huit diacides aliphatiques différents. La réaction est effectuée en masse à l'état fondu, sous courant d'azote et à la température de 212°C.

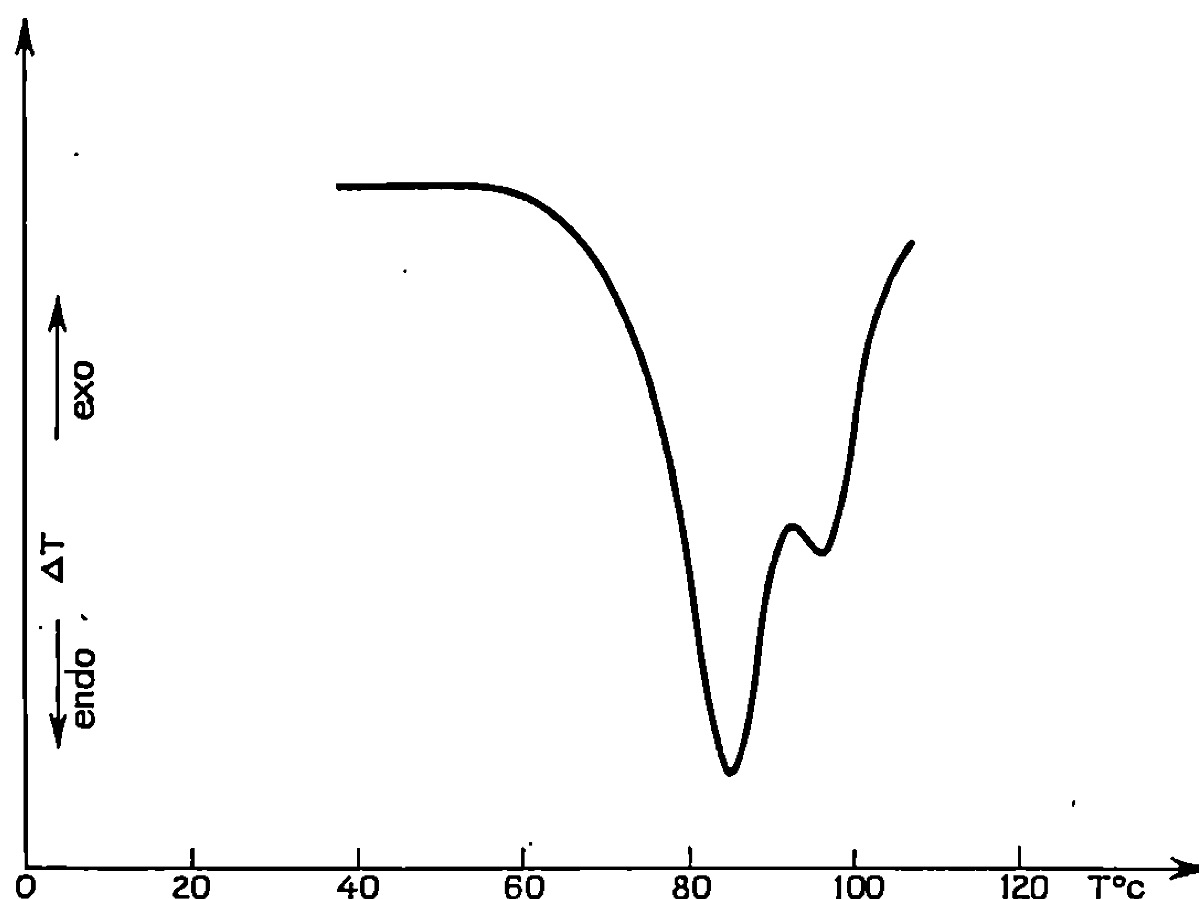
Il se produit dans les premiers stades de la réaction un départ d'ammoniac qui a pu être mis en évidence avec un papier indicateur de pH et au réactif de Nessler.

Cette formation d'ammoniac est de faible importance et limitée dans le temps. Il nous a été impossible d'effectuer un dosage colorimétrique par suite de l'interférence de l'aminoalcool entraîné par le courant d'azote au début de la réaction. Le dosage acidimétrique en retour ne donne pas de résultats concluants.

Il est plausible d'attribuer le départ d'ammoniac à une réaction de désamination entre deux molécules d'aminoalcool selon le schéma suivant :



La formation d'une amine secondaire permet, pendant la polycondensation, l'établissement d'une structure branchée ou tridimensionnelle. Cette réaction semble être catalysée par l'acide lui-même. En effet, le départ d'ammoniac n'est pas observable par chauffage de l'aminoalcool seul, dans



Courbe d'analyse thermique différentielle du polymère obtenu avec l'acide sébacique.

les mêmes conditions. L'ordre de grandeur de l'importance de cette réaction secondaire peut être évalué par la détermination du taux de polymère insoluble après 24 h de polycondensation.

Les résultats groupés dans le tableau I, sont malheureusement trop dispersés pour permettre une interprétation précise mais mettent bien en évidence la formation d'un réseau tridimensionnel, conduisant à des polycondensats insolubles même dans les solvants usuels des polyamides (*m*-crésol, alcool benzylique à chaud, etc.).

Structure des polyesteramides tridimensionnels. — L'étude de la structure cristalline des polymères obtenus est intéressante. En effet, ces produits possédant un réseau tridimensionnel devraient présenter un taux de cristallinité très faible, voire nul. Il n'en est rien, et la détermination des zones de fusion par analyse thermique différentielle et la mesure des distances des plans réticulaires par diffraction des rayons X montrent qu'il existe une structure cristalline.

Le tableau II résume les résultats obtenus. La température de fusion est définie comme étant le minimum du pic endothermique de la courbe d'analyse thermique différentielle. La détermination des distances des plans réticulaires est peu précise, les raies de diffraction étant assez floues.

TABLEAU II.

Diacide.	Température de fusion (ATD) (°C).	Distances des plans réticulaires (Å).		
Adipique	97	4,40	–	3,70
Subérique	85-97	4,40	4,05	3,66
Sébacique	86-96	4,44	4,08	3,73
Tétradécanedioïque	96	4,42	–	3,71
Pimélique	78	4,35	–	3,71
Azélaïque	86	4,42	–	3,73
Undécanedioïque	90	4,42	4,12	3,76
Tridécanedioïque	88	4,42	–	3,71

Deux polymères, obtenus à partir des acides subérique et sébacique présentent sur le thermogramme deux zones de fusion séparées, comme le montre la figure. Par ailleurs, ces polyesteramides présentent sur le cliché de diffraction des rayons X une raie supplémentaire, de faible intensité il est vrai. Il semble donc que ces produits possèdent deux types d'arrangement coexistants dans le réseau cristallin. Ce phénomène se retrouve dans le oas des polymères préparés à partir de l'acide undécanedioïque mais ce dernier ne présente qu'une seule zone de fusion.

Ces résultats laissent à penser que le nombre de nœuds du réseau tridimensionnel, suffisant pour provoquer l'insolubilité du polymère est cependant assez faible pour permettre l'établissement d'une structure cristalline.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

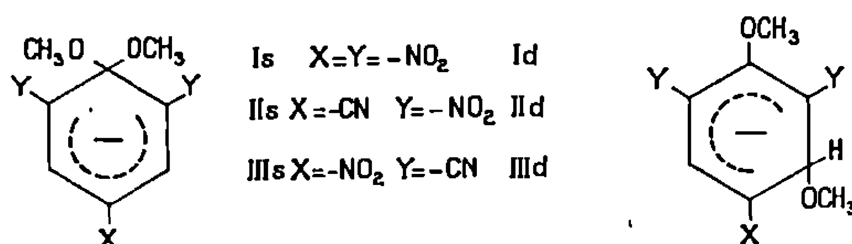
(1) K. KOBAYASHI et T. WATANABE, *Sen i. Gakkaishi*, 14, 1958, p. 881.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire, associé au C. N. R. S. nº 24, École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence de la teneur en DMSO des mélanges méthanol-DMSO sur l'interaction des ions méthoxyde avec les cyano-4 dinitro-2.6 et nitro-4 dicyano-2.6 anisoles.* Note (*) de MM. **Chenault Dearing, François Terrier** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

L'interaction des ions méthoxyde avec le cyano-4 dinitro-2.6 anisole et le nitro-4 dicyano-2.6 anisole a été étudiée cinétiquement dans plusieurs mélanges CH_3OH-DMSO. La détermination des divers paramètres cinétiques et thermodynamiques correspondants permet de préciser l'influence de la teneur en DMSO sur cette interaction.

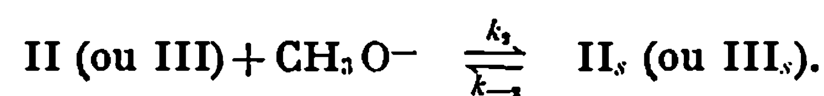
Servis et Gold ont montré par RMN que lors de l'interaction des ions CH_3O^- avec le trinitro-2.4.6 anisole dans les mélanges CH_3OH-DMSO riches en DMSO l'apparition du classique complexe de Meisenheimer I_s était précédée de la formation d'un diméthoxy-1.3 cyclohexadiénate I_d, thermodynamiquement moins stable et qui se convertit rapidement en I_s [(1), (2)]. Un phénomène analogue a été observé par Fendler avec les cyano-4 (-2) dinitro-2.6 (-4.6) anisoles et le dicyano-2.4 nitro-6 anisole [(3), (4)]. De récentes études cinétiques en flux stoppé nous ont permis d'identifier de nombreux complexes de ce type, difficilement décelables en RMN en raison de leur courte durée de vie [(5), (6)]. Afin d'étudier l'influence de la composition du mélange solvant sur cette interaction, nous avons examiné cinétiquement, sur toute la gamme des mélanges CH_3OH-DMSO, le comportement du cyano-4 dinitro-2.6 anisole II et du nitro-4 dicyano-2.6 anisole (III).



Les complexes-1.1 et -1.3 de ces composés ont des spectres d'absorption très différents, ce qui facilite les mesures cinétiques. Les maximums se situent respectivement à 460 mμ(ε = 20 800) et 540 mμ(ε = 24 800) pour II_d et II_s et à 480 mμ(ε = 20 000) et 405 mμ(ε = 32 000) pour III_d et III_s.

Les mesures effectuées en flux stoppé à 460 et 480 mμ ne permettent pas la détection, même à des concentrations de méthoxyde aussi élevées que 0,3 M, des complexes II_d et III_d dans les mélanges dont la teneur

en DMSO est respectivement inférieure à 20 et 40 % en volume. Les complexes II_s et III_s sont alors formés directement suivant le schéma ci-dessous et leur apparition est suivie à 540 et 405 mμ.



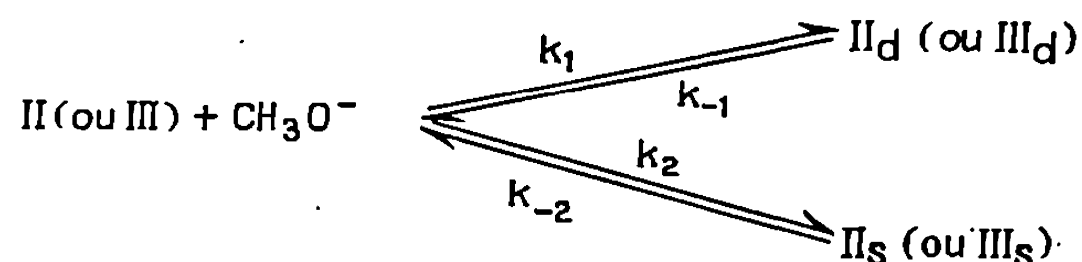
La concentration de méthoxyde b est très supérieure à celle de II (ou III); les cinétiques sont du pseudopremier ordre et la constante de vitesse apparente s'écrit $\lambda_2 = k_{-2} + k_2 b$. Comme les tracés $\log\lambda_2 = f(\log b)$ présentent une partie linéaire de pente unité aux fortes concentrations de base ($\log\lambda_2 = \log k_2 + \log b$) et un palier aux faibles concentrations ($\log\lambda_2 = \log k_{-2}$), les paramètres k_2, k_{-2} et K_2 peuvent, dans certains cas, être déterminés directement ([6]). Quand ces tracés sont incomplets et ne donnent seulement que k_2 ou k_{-2}, la constante d'équilibre K_2 est déterminée en étudiant l'équilibre comme un classique équilibre d'ionisation; on en déduit alors k_2 ou k_{-2}.

TABLEAU I.

Cyano-4 dinitro-2.6 anisole. $t = 20°C$.

CH_3OH-DMSO en masse.	k_1 ($l^{+1}.mole^{-1}.s^{-1}$).	k_{-1} (s^{-1}).	K_1 ($l^{+1}.mole^{-1}$).	k_2 ($l^{+1}.mole^{-1}.s^{-1}$).	k_{-2} (s^{-1}).	K_2 ($l^{+1}.mole^{-1}$).
100–0..........	–	–	–	2,82	$1,68.10^{-2}$	168
74,7–25,3[a].......	≃190	≃128	≃1,48	7,07	$6,5.10^{-3}$	1 090
52,5–47,5[b].......	740	26,9	27,5	25,7	$2,11.10^{-3}$	12 200
33 –67[c].........	6 300	5,65	1115	126	–	–
7,4–92,6.......	225 000	–	–	–	–	–

Dans les autres mélanges, on observe la formation initiale de II_d et III_d mais, comme elle précède très nettement celle des complexes stables II_s et III_s, le schéma cinétique, qui comporte en principe deux réactions compétitives, peut être dissocié en deux parties :

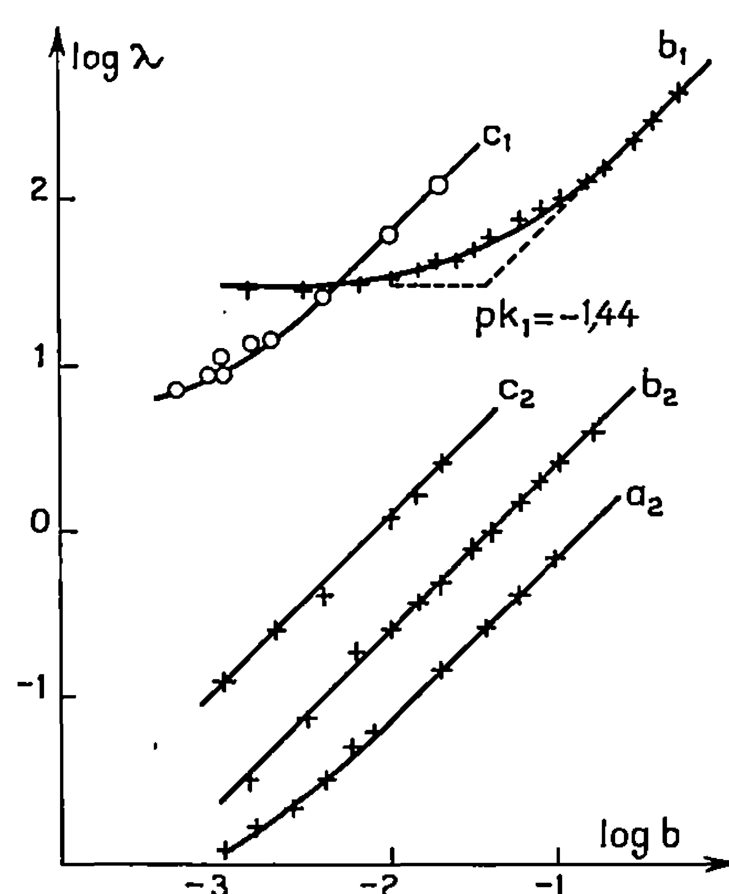


La première partie correspond à l'établissement de l'équilibre de constante K_1; les variations de la constante de vitesse apparente $\lambda_1 = k_{-1} + k_1 b$ sont analogues à celles de λ_2 et les paramètres k_1, k_{-1} et K_1 sont déterminés de la même manière (*figure*). La deuxième partie correspond à la formation, à partir des molécules II (ou III) supposées en équilibre instantané avec les complexes II_d (ou III_d), des complexes II_s (ou III_s), eux-

mêmes en équilibre avec II (ou III); la constante de vitesse apparente λ'_2 relative à cette étape s'écrit :

$$\lambda'_2 = k_{-2}\frac{1+K_1 b + K_2 b}{1+K_1 b} \# k_{-2}\frac{1+K_2 b}{1+K_1 b} = \frac{\lambda_2}{1+K_1 b} \qquad (K_2 \gg K_1).$$

Comme la constante K_2 est très grande, les tracés $\log \lambda_2 = f(\log b)$ se limitent pour la plupart à la partie linéaire de pente unité et ne donnent que k_2 (*figure*). Dans le cas du cyano-4 dinitro-2.6 anisole, le complexe II_s est facilement isolable et nous avons parfois mesuré directement k_{-2}.



Cyano-4 dinitro-2.6 anisole : Influence de la teneur en DMSO sur la variation de λ_1 (courbes b_1, c_1) et de λ_2 (courbes a_2, b_2, c_2). Les symboles *a*, *b*, *c* indiquent les mélanges utilisés (tableau I).

L'examen des paramètres cinétiques et thermodynamiques rassemblés dans les tableaux I et II permet de comprendre le mécanisme de cette interaction. Dans tous les mélanges, l'attaque des ions CH_3O^- sur le carbone-3 non substitué intervient avec une vitesse beaucoup plus élevée que l'attaque sur le carbone-1. La formation des complexes II_d et III_d est donc initialement favorisée mais ne peut toutefois être observée que

TABLEAU II.

Nitro-4 dicyano-2.6 anisole. $t = 20°C$.

CH_3OH-DMSO en masse.	k_1 (l^{+1} mole^{-1}.s^{-1}).	k_{-1} (s^{-1}).	K_1 (l^{+1}.mole^{-1}).	k_2 (l^{+1}.mole^{-1}.s^{-1}).	k_{-2} (s^{-1}).	K_2 (l^{+}.mole^{-1}).
100–0......	–	–	–	12,9	0,339	38
74,7–25,3...	–	–	–	39,8	0,095	417
42,5–57,5...	2 800	273	10,25	457	–	–
24–76.....	31 800	46	690	3 950	–	–

dans les mélanges où la constante K_1 est assez grande, ce qui explique l'influence du DMSO sur la réaction. L'addition de DMSO s'accompagne en effet, sans que la stabilité thermodynamique relative des deux types de complexes ne soit modifiée, d'une forte augmentation des constantes d'équilibre K_1 et K_2 qui résulte à la fois de l'augmentation des constantes k_1 et k_2 et de la diminution des constantes k_{-1} et k_{-2}. Ce dernier facteur qui contribue pour 50 % environ à la variation de K_1 et K_2, se répercute notamment sur la durée de vie des complexes II_d et III_d qui augmente avec la teneur en DMSO.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) K. L. Servis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5495.
(2) M. R. Crampton et V. Gold, *J. Chem. Soc.*, 1966, (B), p. 893.
(3) J. H. Fendler, E. J. Fendler et C. E. Griffin, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 689.
(4) W. E. Byrne, E. J. Fendler, J. H. Fendler et C. E. Griffin, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 287.
(5) F. Millot et F. Terrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2692.
(6) F. Terrier et F. Millot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1743.

(École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude comparative de la stabilité des complexes de l'argent dans le diméthoxy-1.2-éthane et le tétrahydrofuranne.* Note (*)
de Mme Georgette Demange-Guérin et Mlle Arlette Caillet, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la stabilité des complexes de l'argent avec divers agents complexants du type NBu_4X est réalisée, par voltampérométrie et par potentiométrie à courant nul dans le diméthoxy-1.2-éthane et le tétrahydrofuranne.
Trois cas sont à considérer selon que le complexant forme un, deux ou trois complexes successifs de l'argent.

Le diméthoxy-1.2-éthane (ou DME) et le tétrahydrofuranne (ou THF) sont deux solvants aprotoniques isodiélectriques ($\varepsilon_{DME} = 7{,}2$, $\varepsilon_{THF} = 7{,}4$ à 25°C), de même moment dipolaire ($\mu^{25°}_{DME} = 1{,}71$ D; $\mu^{25°}_{THF} = 1{,}70$ D.).

Ces deux solvants très semblables par leur pouvoir diélectrique, diffèrent essentiellement par la présence d'un cycle dans la molécule de THF.

Nous avons comparé l'influence de ces deux milieux sur la nature et la stabilité des complexes de l'argent, avec divers complexants du type NBu_4X, X étant successivement I, Br, Cl, SCN, AcO, BrO_3, $B\Phi_4$. L'étude a été conduite par voltampérométrie à une électrode à disque d'argent et par potentiométrie à courant nul. Les électrodes de référence sont constituées par le système $Ag\downarrow/AgClO_4$ 10^{-2} M, NBu_4ClO_4 10^{-1} M dans chacun des solvants.

Trois cas sont à considérer :

1. Étude des complexes obtenus en présence de NBu_4Br, Cl, SCN, AcO, dans le DME et le THF, ainsi que NBu_4I dans le THF. — Toutes ces espèces forment avec $AgClO_4$ deux complexes successifs.

Une courbe voltampérométrique obtenue à l'électrode d'argent, en présence d'une solution de NBu_4X présente deux vagues successives de hauteurs égales :

— la première correspond à l'oxydation de l'argent en un complexe AgX_2 NBu_4;

— la seconde traduit l'oxydation de l'argent en un sel $AgX\downarrow$ insoluble.

Un exemple en est donné sur la figure 1.

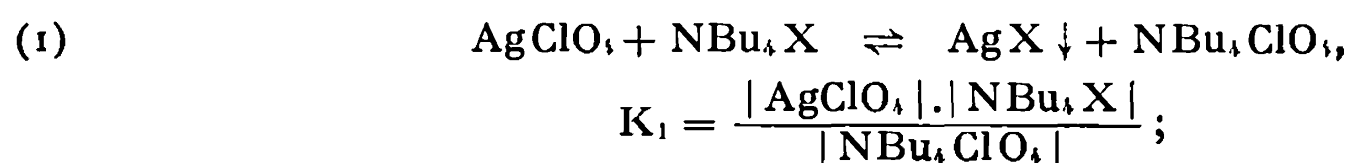
Les titrages potentiométriques des « halogénures de tétrabutylammonium » par l'argent confirment ces résultats, ainsi que le montre la figure 2.

Le perchlorate d'argent est introduit par coulométrie :

— la première partie de la courbe correspond à la formation du complexe supérieur;

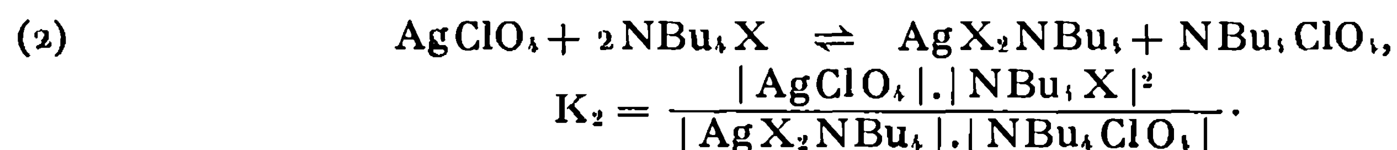
— la deuxième partie est caractéristique de la formation d'un précipité qui se trouve être $AgX_\downarrow$:

Nous avons déterminé, par analyse logarithmique de la courbe de titrage, les constantes K_1 et K_2.



$$(1)\qquad AgClO_4 + NBu_4X \rightleftharpoons AgX\downarrow + NBu_4ClO_4,$$

$$K_1 = \frac{|AgClO_4|.|NBu_4X|}{|NBu_4ClO_4|};$$



$$(2)\qquad AgClO_4 + 2NBu_4X \rightleftharpoons AgX_2NBu_4 + NBu_4ClO_4,$$

$$K_2 = \frac{|AgClO_4|.|NBu_4X|^2}{|AgX_2NBu_4|.|NBu_4ClO_4|}.$$

Ces constantes caractérisent respectivement la précipitation de $AgX\downarrow$ et la stabilité du complexe supérieur.

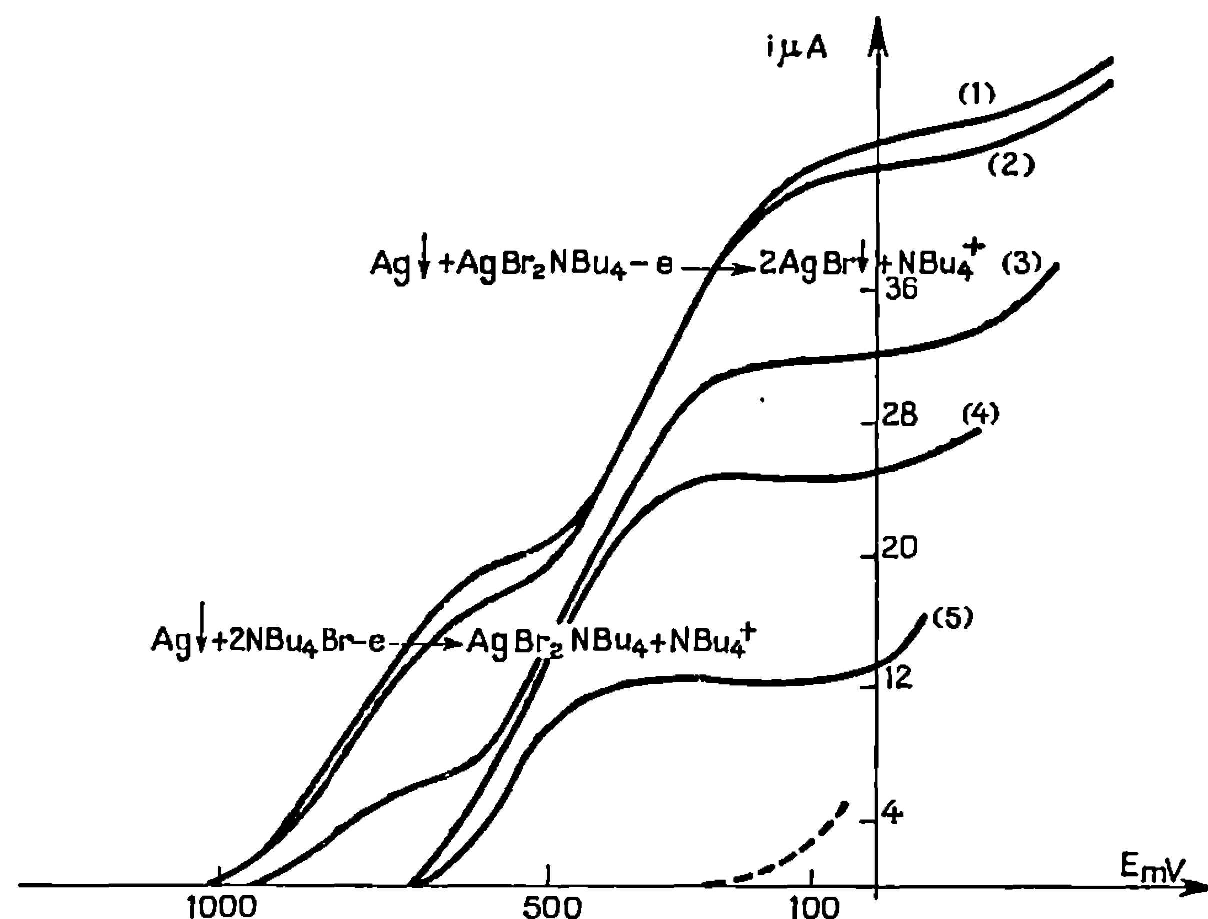


Fig. 1. — Évolution des courbes voltampérométriques au cours du titrage de NBu_4Br 5.10^{-3} M par $AgClO_4$ dans le DME.

Tous les titrages sont réalisés en présence de NBu_4ClO_4 10^{-1} M, sa concentration sera considérée comme constante au cours des réactions (1) et (2), ainsi que dans la suite de cette étude.

2. Comportement particulier de NBu_4I dans le DME. — Dans ce solvant, nous avons mis en évidence, outre les composés AgX_2NBu_4 et $AgI\downarrow$, la formation d'un complexe intermédiaire $Ag_3I_4NBu_4\downarrow$.

La courbe de titrage est représenté sur la figure 3.

L'analyse logarithmique de la courbe de titrage permet de calculer K_1 et K_2 définies précédemment ainsi que $K_{4,3}$ tel que

$$K_{4,3} = \frac{|AgClO_4|^3|NBu_4I|^4}{|NBu_4ClO_4|^3}.$$

Au cours de la troisième réaction, en présence des deux précipités, la concentration en perchlorate d'argent est maintenue constante, par suite, le potentiel reste constant.

3. Obtention d'un seul complexe insoluble dans le DME et le THF. — Nous avons obtenu les composés insolubles $AgBrO_3\downarrow$ et $AgB\Phi_4\downarrow$. Ceux-ci ne se redissolvent pas dans un excès de complexant.

Une étude qualitative effectuée par voltampérométrie, montre que ces sels sont moins insolubles que $AgBr\downarrow$ par exemple.

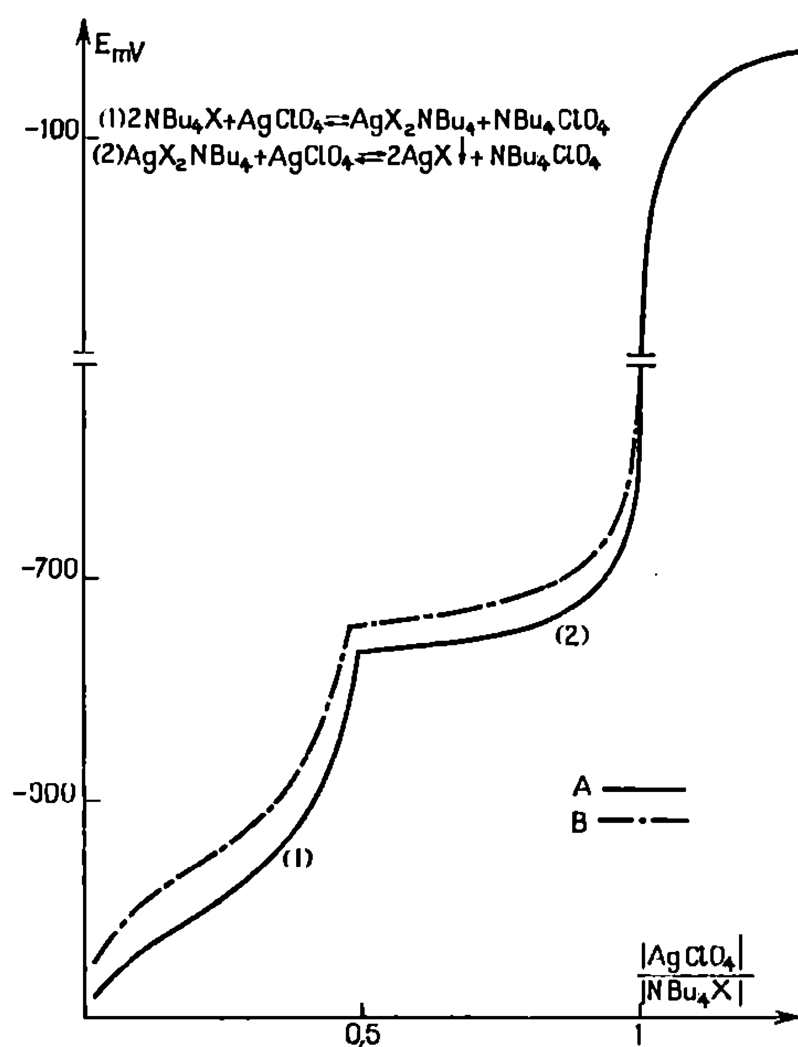


Fig. 2.

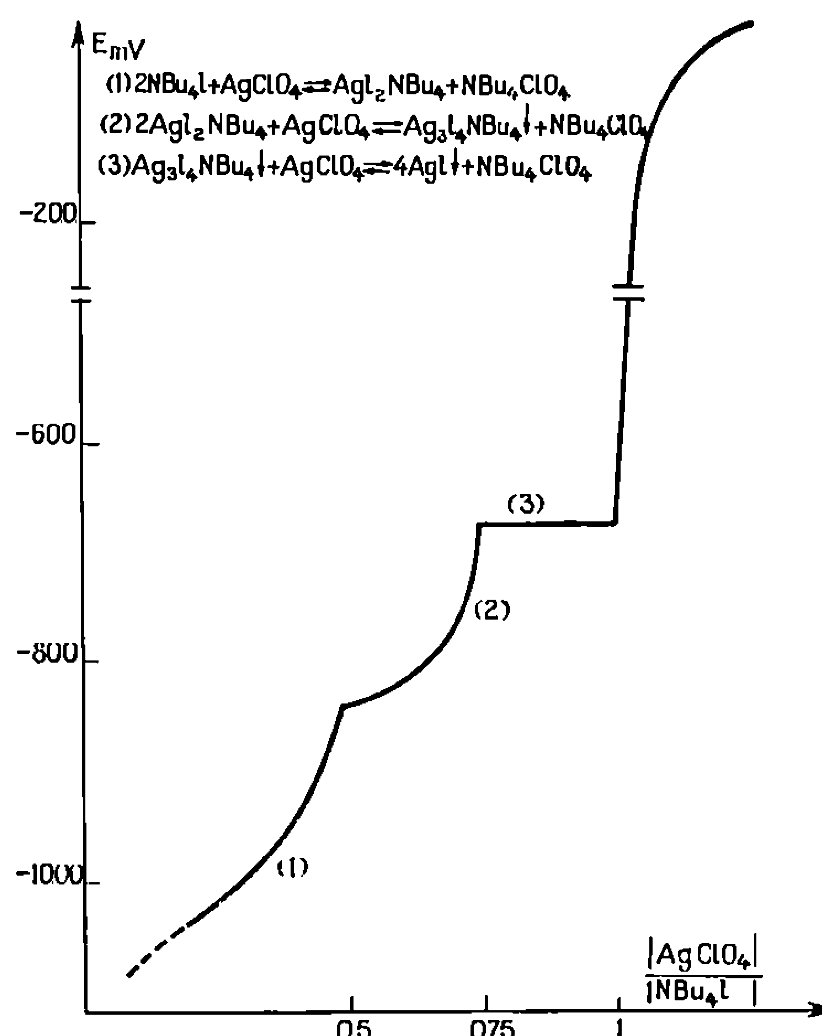


Fig. 3.

Fig. 2. — Titrage potentiométrique par $AgClO_4$ de solutions 5.10^{-3} M de :
Courbe A : NBu_4Br dans le DME;
» B : NBu_4Cl dans le DME.

Fig. 3. — Titrage potentiométrique de NBu_4I 5.10^{-3} M par $AgClO_4$ dans le DME.

Nous avons tenu compte de cette différence pour déplacer le bromate (et tétraphénylborate) d'argent par le bromure de tétrabutylammonium.



$$AgBrO_3\downarrow + NBu_4Br \rightleftharpoons AgBr\downarrow + NBu_4BrO_3.$$

La courbe de titrage ainsi obtenue permet de calculer K_1 définie précédemment.

4. Résultats. — Les différentes constantes envisagées sont rassemblées dans le tableau suivant sous forme de pK_1 et pK_2.

La constante d'équilibre relative au composé intermédiaire $Ag_3I_4NBu_4\downarrow$ dans DME est de 63,3.

5. Conclusion. — Il est à remarquer que dans chacun de ces solvants, tous ces complexants se comportent de la même façon vis-à-vis du perchlorate d'argent. En particulier les mêmes complexes supérieurs existent dans le DME et le THF. L'iodure de tétrabutylammonium constitue un cas particulier.

TABLEAU.

Solvant	DME.				THF.			
Complexant	pK_2.	ΔpK_2.	pK_1.	ΔpK_1.	pK_2.	ΔpK_2	pK_1.	ΔpK_1.
NBu_4I	21,0	0,5	19,0	0,5	20,3	0,3	18,6	0,3
NBu_4Br	20,3	0,3	18,5	0,3	19,6	0,3	18,3	0,3
NBu_4Cl	19,3	0,3	17,7	0,3	18,5	0,3	17,5	0,3
NBu_4SCN	15	0,5	14,8	0,5	17,4	0,3	16,4	0,3
NBu_4AcO	11,3	0,5	10,3	0,5	12	0,3	11,9	0,3
NBu_4BrO_3	–	–	8,8	0,5	–	–	10,1	0,5
$NBu_4B\Phi_4$	–	–	10	0,5	–	–	9,5	0,5

Ce travail fait apparaître une très grande analogie entre le DME et le THF. Afin de délimiter le pouvoir solvatant relatif de ces deux solvants, une étude en cours a pour but de déterminer les coefficients de solvatation des différentes espèces existant en solution au cours des réactions envisagées précédemment.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(Laboratoire de Chimie analytique de la Faculté des Sciences de Paris, associé au C. N. R. S., 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude de la conductivité des solutions de quelques électrolytes* 1-1 *dans le carbonate de propylène à* 25°C. Note (*) de

Mme **Jacqueline Courtot-Coupez** et M. **Maurice L'Her**, présentée par M. Henri Moureu.

Le comportement des solutions de divers électrolytes 1-1 dans le carbonate de propylène a été examiné par conductimétrie. Les sels étudiés : perchlorates alcalins, perchlorates d'argent et de thallium, hexafluophosphate de potassium et picrate de tétrabutylammonium sont des électrolytes forts.

Préalablement aux études électrochimiques que nous entreprenons dans le carbonate de propylène, il nous a semblé nécessaire d'étudier par conductimétrie l'état des électrolytes en solution; en effet, le pouvoir solvatant du carbonate de propylène est faible tant à l'égard des anions que des cations, les phénomènes d'association peuvent donc y être importants.

Les mesures conductimétriques effectuées dans le carbonate de propylène sont peu nombreuses [(1), (2), (3)]. Fuoss et Hirsch (4) ont déterminé la valeur de la conductivité équivalente limite, Λ_0, du tétraphénylborate de tétrabutylammonium. Récemment, Mukherjee et Boden (5) ont étudié la viscosité et la conductivité des solutions de sels de lithium et d'ammoniums quaternaires. Nous avons examiné le comportement en solution des sels suivants : perchlorates alcalins, perchlorates d'argent et de thallium, hexafluophosphate de potassium et picrate de tétrabutylammonium.

Le but poursuivi étant de déceler l'existence éventuelle d'associations importantes de certains sels en solution, nous avons utilisé du matériel courant : conductimètre CD 7 A « Solea » (fréquence : 1000 Hz), cellule CM.03.88.G. « Solea », thermostat FE « Haake » ($= 25 \pm 0{,}05°C$). La cellule, de constante voisine de 0,502 cm^{-1}, a été étalonnée à l'aide de $Bu_4NB\Phi_4$, en utilisant la valeur de Λ_0 donnée par Fuoss (4). A 25°C, les caractéristiques physiques du solvant purifié par double distillation sous vide, sont : $d = 1{,}1998$, $\eta = 0{,}02470$ P, $\chi = 10^{-7}.\Omega^{-1}.cm^{-1}$, $\varepsilon = 65{,}1$. La concentration de l'électrolyte au cours d'une expérience a varié de 5.10^{-4} à 10^{-2} M. A titre de vérification nous avons déterminé la valeur de Λ_0 de $LiClO_4$ précédemment mesurée par Mukherjee et Boden ($\Lambda_0 = 26{,}08$); la valeur obtenue $\Lambda_0 = 26{,}1$, est en bon accord avec celle trouvée par les précédents auteurs.

La précision de nos mesures étant limitée (environ 0,1 unité pour Λ_0 voisin de 30), nous ne pouvons pas discerner de faibles associations; c'est pourquoi nos résultats ont été exploités à l'aide de la formule de Onsager : $\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{C}$ avec $S = 0{,}303\Lambda_0 + 23{,}974$ dans le carbonate de propylène à 25°C.

Pour tous les électrolytes considérés, les courbes représentatives de $\Lambda = f(\sqrt{C})$ sont des droites dont les pentes sont en bon accord avec les pentes théoriques calculées. Ces électrolytes peuvent donc être considérés comme forts. Les valeurs de Λ_0, obtenues par extrapolation à dilution infinie à partir de la formule de Onsager, sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Valeurs des conductivités équivalentes limites à 25°C ($\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$).

Électrolytes.	Λ_0.	Électrolytes.	Λ_0.
$LiClO_4$	26,1	$AgClO_4$	30,9
$NaClO_4$	28,4	$TlClO_4$	32,0
$KClO_4$	30,1	KPF_6	29,1
$RbClO_4$	31,0	Bu_4NPi	21,6
$CsClO_4$	31,6		

Ces résultats et ceux publiés antérieurement [(1), (4), (5)] tendent à confirmer que le solvant est dissociant. Cette dissociation totale des perchlorates étudiés est due sans aucun doute à une solvatation relativement importante de l'anion dans le carbonate de propylène puisque les halogénures de lithium présentent des phénomènes d'association, alors que le perchlorate de lithium, est un électrolyte fort (5).

Pour séparer les contributions de chacun des ions à la conductivité nous avons adopté l'hypothèse proposée par Fuoss et Hirsch (4), $\lambda_0 Bu_4N^+ = \lambda_0 BPh_4^- = 8{,}57$. Les valeurs de λ_0 obtenues pour les différents ions nous ont permis de calculer les rayons de Stokes à partir de la formule $R_s(\text{Å}) = 0{,}82\lambda_0^{-1}\,(\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}).\eta^{-1}(P)$. Les données relatives aux espèces ioniques sont réunies dans le tableau II. Les résultats concernant le carbonate de propylène proviennent de nos mesures et de celles de Mukherjee et Boden (5). A titre de comparaison figurent dans ce tableau les mobilités ioniques et les rayons de Stokes des ions dans le carbonate d'éthylène (EC) solvant analogue au carbonate de propylène, ainsi que dans le nitrométhane ($MeNO_2$), le nitrobenzène (ΦNO_2) et le sulfolane (TMS) qui présentent des propriétés voisines de celles du carbonate de propylène quant à la solvatation.

Les résultats mettent en évidence le rôle important de la viscosité du solvant; les ions sont peu mobiles dans le carbonate de propylène qui est un liquide relativement visqueux à 25°C.

Les conductivités ioniques limites des ions alcalins croissent dans l'ordre des numéros atomiques, ce qui traduit une solvatation plus importante des espèces cationiques de faible rayon cristallographique. Les ions rubidium et thallium qui ont même rayon cristallographique (1,47 Å) n'ont pas des mobilités ioniques identiques; ceci est dû à la différence de structure électronique des deux ions.

TABLEAU II.

Conductivités ioniques équivalentes et rayons de Stokes des ions à 25°C.

	Rayon cristal.	PC. λ_0.	PC. R_s.	EC [6]. λ_0.	EC [6]. R_s.	$MeNO_2$ [[7], [8]]. λ_0.	$MeNO_2$ [[7], [8]]. R_s.	ΦNO_2 [8]. λ_0.	ΦNO_2 [8]. R_s.	TMS [9]. λ_0.	TMS [9]. R_s.
Li^+......	0,68	6,5	5,1	7	5,3	55	2,4	–	–	4,3	1,9
Na^+.....	0,97	8,8	3,8	13	4,6	58	2,25	16,0	2,8	3,6	2,3
K^+......	1,33	10,5	3,15	15	4,0	60	2,2	17,5	2,5	4,0	2,1
Rb^+.....	1,47	11,4	2,9	16	3,9	–	–	–	–	4,2	2,0
Cs^+......	1,67	12,0	2,8	17	3,6	–	–	–	–	4,3	1,9
Ag^+.....	1,26	11,3	2,9	–	–	52	2,5	–	–	4,5	1,8
Tl^+......	1,47	12,4	2,7	–	–	60	2,2	–	–	–	–
Et_4N^+...	4,0	13,0	2,5	16	–	47,6	2,7	16,1	2,8	4,0	2,1
Bu_4N^+...	4,95	8,6	3,9	10	–	34	3,85	11,5	3,85	2,8	3,0
BPh_4^-....	4,8	8,6	3,9	–	–	–	–	10,8	4,1	–	–
Cl^-......	1,81	18,5	1,8	–	–	62,5	2,1	22,7	2,0	9,3	0,9
Br^-......	1,95	20,0	1,65	26,5	–	62,9	2,1	21,9	2,0	8,9	0,9
ClO_4^-.....	2,4	19,6	1,7	26	–	64	2,0	17,7	2,5	6,7	1,2
PF_6^-.....	2,7	18,6	1,8	–	–	–	–	–	–	5,9	1,4
Pi^-......	4,3	13,0	2,5	–	–	44	3,0	16,3	2,7	–	–
t (°C)............		25		40		25		25		30	
η (P)............		0,02470		0,01850		0,00627		0,01839		0,0987	

Les anions perchlorate, chlorure, bromure et hexafluophosphate dont les rayons cristallographiques sont voisins, ont des conductivités ioniques pratiquement équivalentes; les ions picrate et tétraphénylborate, beaucoup plus volumineux, sont moins mobiles.

Le modèle de Stokes, très schématique, ne peut rendre compte de la réalité des phénomènes. Il conduit très souvent à des valeurs de rayon des ions qui sont manifestement fausses : dans tous les solvants le rayon des ions ammoniums quaternaires ainsi calculé est inférieur au rayon cristallographique; dans les carbonates de propylène et d'éthylène les rayons des anions sont trop faibles et une erreur, même importante, sur la valeur λ_0 (soit expérimentale, soit due à la non-validité de l'hypothèse de Fuoss) ne peut expliquer cette anomalie. Cependant, bien que l'on ne puisse leur accorder de valeur absolue, les rayons hydrodynamiques ainsi obtenus permettent de comparer les comportements d'ions d'une même famille dans divers solvants. Les ions Ag^+ et Tl^+ ainsi que les ammoniums quaternaires ont des rayons peu différents dans les solvants considérés. Par contre, dans le carbonate de propylène (et dans le carbonate d'éthylène) les rayons des ions alcalins sont très différenciés, alors que dans les autres solvants ces rayons sont très voisins. En outre, les ions alcalins, et tout particulièrement le lithium, sont très volumineux dans le carbonate de propylène.

Les résultats obtenus mettent en évidence le fait que, malgré son faible pouvoir solvatant, le carbonate de propylène est un solvant très dissociant. Le solvant étant visqueux, les conductivités obtenues sont relativement faibles; on dispose cependant de nombreux électrolytes forts pouvant être utilisés lors d'études électrochimiques afin d'obtenir notamment des solutions de force ionique constante.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) W. Harris, *Thèse*, Berkeley, Californie U. S. A., 1958.
(2) Y. C. Wu et H. L. Friedman, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 501.
(3) F. W. Breivogel et M. Eisenberg, *Electrochim. Acta*, 14, 1969, p. 459.
(4) R. M. Fuoss et E. Hirsch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1013.
(5) L. M. Mukherjee et D. P. Boden, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 3965.
(6) R. F. Kempa et W. H. Lee, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 100.
(7) C. P. Wright, D. M. Murray-Rust et H. Hartley, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 199.
(8) J. F. Coetzee et G. P. Cunningham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2530.
(9) M. Della Monica et U. Lamanna, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 4329.

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
Université de Brest,
avenue Le Gorgeu, 29 *N.-Brest,*
Finistère.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et propriétés d'un composé d'addition du tétrachlorure de vanadium et du cyanure d'hydrogène* : $VCl_4(NCH)_2$. Note (*) de MM. **Georges Constant**, **Yves Jeannin** et **Roland Morancho**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par action de l'acide cyanhydrique gazeux sur le tétrachlorure de vanadium liquide, le composé d'addition $VCl_4(NCH)_2$ a été préparé sous forme de monocristaux noirs. Les caractéristiques de sa maille cristallographique ont été déterminées. La discussion des spectres d'absorption infrarouge de $VCl_4(NCH)_2$ et $VCl_4(NCD)_2$ solides établit que l'atome d'azote est coordiné au métal. Le spectre d'absorption ultraviolet et visible de ce composé en solution cyanhydrique est, en outre, discuté.

Dans le cadre d'un travail d'ensemble sur le cyanure d'hydrogène, base de Lewis, nous avons étudié l'action de ce solvant sur le chlorure ferrique et les tétrahalogénures de titane [(1), (2), (3)]. Cette Note concerne les résultats obtenus avec le tétrachlorure de vanadium.

Le mode de synthèse est celui décrit pour les préparations de $TiX_4(NCH)_2$ (2). L'action de la vapeur d'acide cyanhydrique sur le tétrachlorure de vanadium est instantanée et conduit à un solide noir aisément séparable par scellement, le vide étant réalisé dans l'enceinte réactionnelle par la formation d'une zone froide (— 20°C). Si le tube réactionnel, exempt de toute atmosphère, est alors placé dans un gradient de température 80°C-ambiante, le solide se décompose et les vapeurs de tétrachlorure de vanadium et d'acide cyanhydrique se recombinent dans la partie froide en donnant des monocristaux. La décomposition, suivie par spectrographie infrarouge, est rapide dès 40°C.

Le composé deutéré a été synthétisé suivant le même processus, DCN étant préparé par action, sur le cyanure de potassium, de D_2SO_4 en solution dans l'eau lourde dans le rapport 1/1.

Les cristaux, stables dans le tube de synthèse mais immédiatement décomposés à l'air humide, ont été analysés. Une quantité pesée est dissoute dans de l'acide sulfurique 3 N; l'acide cyanhydrique est entraîné par du gaz carbonique et recueilli dans du nitrate d'argent en solution nitrique. Le nombre d'ions CN^- dosés donne le nombre de molécules de cyanure d'hydrogène liées au vanadium. Les ions halogénures sont titrés potentiométriquement par l'argent, et le vanadium par spectrophotométrie du complexe orangé formé avec l'eau oxygénée. Les rapports $Cl/V = 4{,}01 \pm 0{,}08$ et $CN/V = 2{,}01 \pm 0{,}04$, exprimés en atomes, conduisent à la formule VCl_4, 2 HCN.

L'étude de la maille cristalline a été réalisée à partir de clichés de Laue et de précession, avec le rayonnement K_α du molybdène. La maille élémentaire, de symétrie orthorhombique, possède les paramètres : $a = 6{,}503 \pm 0{,}003$ Å, $b = 10{,}647 \pm 0{,}007$ Å et $c = 11{,}964 \pm 0{,}007$ Å.

TABLEAU.

Valeurs des fréquences, exprimées en cm^{-1}, *correspondant aux pics observés dans les spectres d'absorption infrarouge de* $VCl_4(NCH)_2$ *et* $VCl_4(NCD)_2$. (Les intensités sont notées entre parenthèses : F, forte et m, moyenne.)

$VCl_4(NCH)_2$.	$VCl_4(NCD)_2$.	Attribution proposée.
3 205 ± 5 (F), 3 155 ± 5 (F)	2 570 ± 5 (F), 2 510 ± 5 (m)	ν_{C-H} ou ν_{C-D}
2 140 ± 1 (F)	1 932 ± 1 (m), 1 920 ± 1 (F)	ν_{C-N}
769 ± 2 (F), 753 ± 2 (F), 746 ± 2 (F)	612 ± 1 (m), 604 ± 1 (F), 595 ± 1 (F), 588 ± 1 (F)	δ_{NCH} ou δ_{NCD}
365 ± 2 (F, large)	365 ± 2 (F, large)	ν_{V-Cl}
307 ± 1 (m), 271 ± 1 (m), 240 ± 1 (m)	295 ± 1 (m), 261 ± 1 (m), 233 ± 1 (m)	ν_{V-N} (et ?)

Le groupe spatial est $P2_12_12_1$. La densité, mesurée par flottation dans un mélange de tétrachlorure de carbone et de 1.2-dibromoéthane, est égale à 1,95. On en déduit que le nombre de molécules par maille est 3,94.

Le composé d'addition a été étudié par spectrographie d'absorption infrarouge afin de préciser l'atome de la molécule de cyanure d'hydrogène lié au métal [(2), (3)]. Les cristaux ont été pulvérisés dans de la vaseline, en boîte à gants. Le spectre a été enregistré entre 4 000 et 200 cm^{-1}. Les attributions des bandes d'absorption sont consignées dans le tableau. Trois points importants peuvent être dégagés. En premier lieu, le maximum d'absorption observé à 2140 cm^{-1} pour le composé hydrogéné correspond à la vibration d'élongation de la liaison C≡N. Cette fréquence est plus élevée que celle de l'acide cyanhydrique solide qui est de 2 097 cm^{-1}. Un tel déplacement permet de conclure [(2), (3)] que le cyanure d'hydrogène est coordiné au vanadium par l'intermédiaire de l'atome d'azote. En second lieu, la fréquence de vibration d'élongation de la liaison V—Cl se situe à 365 cm^{-1}, au lieu de 487 cm^{-1} pour le tétrachlorure de vanadium (4); cette variation est liée à l'augmentation du nombre de coordinats autour du vanadium dont le degré d'oxydation n'a pas changé : ceci montre que le complexe préparé est octaédrique (5). En troisième lieu, les spectres enregistrés sont comparables à ceux observés pour $TiCl_4(NCH)_2$ et $TiCl_4(NCD)_2$ (6), avec la différence que le nombre de bandes d'absorption pour chaque type de vibration est plus élevé dans le cas présent; ceci pourrait être relié à la symétrie du site cristallographique occupé par le métal, plus basse dans le cas du vanadium que dans celui du titane. Une étude cristallographique permettra d'approfondir ce point et de choisir entre les dispositions *cis* et *trans*.

Le spectre d'absorption, dans les domaines ultraviolet et visible, de la solution cyanhydrique du composé d'addition, présente trois bandes *a*, *b* et *c* situées respectivement à 16 000, 21 500 et 37 700 cm^{-1}. Il est difficile d'en préciser les coefficients d'extinction, car la solution évolue dans le temps du fait de la réduction du vanadium. Les transitions électroniques

peuvent être discutées suivant deux hypothèses : l'octaèdre est fortement déformé ou imperceptiblement déformé. La deuxième hypothèse semble plus justifiée. Dans ces conditions, *a* correspond à la transition $^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$, *b* et *c* sont liés à des transferts de charge. En effet, les coefficients d'extinction molaires des bandes *b* et *c* sont identiques et 5 fois plus forts que celui de la bande *a* qui est nettement inférieure à 100; les positions des bandes *b* et *c* sont telles que $\nu_c - \nu_b = 16\,200\ \mathrm{cm}^{-1} \simeq \nu_a$; enfin, le spectre de VCl_6^{2-} ([7]) comporte deux pics, l'un à 14 900 cm^{-1} ($\varepsilon = 65$) attribué à la transition $^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$ et l'autre à 21 300 cm^{-1} ($\varepsilon = 310$) attribué à un transfert de charge.

En résumé, l'action de l'acide cyanhydrique sur le tétrachlorurec de vanadium conduit à la formation du composé de coordination octaédriquc $VCl_4(NCH)_2$. La molécule d'acide cyanhydrique est liée au métal par l'atome d'azote.

(*) Séance du 29 juin 1970.

([1]) G. Constant, J.-C. Daran et Y. Jeannin, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 808.
([2]) G. Constant, J.-C. Daran, Y. Jeannin et B. Saperas, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 975.
([3]) G. Constant, J.-C. Daran et Y. Jeannin (à paraître).
([4]) E. L. Grubb et R. L. Belford, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 244.
([5]) R. J. H. Clark, *The chemistry of titanium and vanadium*, Elsevier Publishing Company, New York, 1968, p. 189.
([6]) K. Kawai et I. Kanesaka, *Spectrochim. Acta*, 25 A, 1969, p. 1265.
([7]) G. W. A. Fowles et R. A. Walton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 735.

(Département de Chimie inorganique,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 80,
Faculté des Sciences de Toulouse,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Deux nouveaux hydrates d'oxydes de vanadium :* $V_2O_{4,80}$, n_1 *et* $n_2 H_2O$. Note (*) de MM. **François Théobald** et **Fabien Cesbron**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode hydrothermale a permis de préparer deux phases qui se transforment réversiblement l'une en l'autre à la température ambiante lorsque la pression de vapeur d'eau varie.

Préparation. — La méthode hydrothermale employée a été décrite précédemment ([1]). Lorsque le degré d'oxydation moyen du vanadium est voisin de 4,80 on obtient vers 200° une phase vert clair très mal cristallisée et formant une suspension d'aspect soyeux. Le solide examiné aux rayons X *sans séchage* montre un spectre de diffraction aux raies peu nombreuses et floues (spectre 1). Par séchage il se forme un produit noir violacé dont le spectre également pauvre en raies est différent (spectre 2). Les deux spectres présentent un certain nombre de raies identiques. La différence essentielle réside dans le fait qu'une raie très forte existe à 17 Å dans (1) et à 14 Å dans (2).

Les deux phases apparaissent seules aux rayons X si $4,77 < z < 4,82$ (*fig.* 1). Pour $z < 4,77$ on observe en plus la phase F (V_3O_7, H_2O) ([1]) et pour $z > 4,82$ V_2O_5. Lorsque le cliché de rayons X est pris en atmosphère sèche, le spectre 2 apparaît seul, alors qu'en atmosphère saturée de vapeur d'eau le spectre 1 apparaît seul. Le passage d'une forme à l'autre est parfaitement réversible. C'est pourquoi nous désignons les deux formes par la même lettre h mais avec des indices différents : h_1 est la forme la plus hydratée, h_2 la forme la moins hydratée. En milieu aqueux, c'est bien sûr h_1 qui se forme.

La teneur en eau de h_1 n'est pas mesurable directement. Par contre, h_2 conserve après une dessiccation de plusieurs jours à 20°C sous 10^{-3} Torr environ 0,25 molécule d'eau par atome de vanadium. Soit τ' ce nombre. Nous pouvons attribuer à h_2 une formule voisine de $V_2O_{4,80}$, 0,5 H_2O. La calcination de h_2 entraîne une perte continue d'eau qui devient rapide vers 220° avec dismutation irréversible en V_3O_7 et V_2O_5.

Autres modes de formation de h. — Lorsqu'on chauffe à l'air une suspension de $VOSO_4$-β ([2]) dans l'eau à 100° pendant plusieurs jours, les grains se recouvrent d'une phase verte qui est h. Lorsque l'hydrate de Gain V_2O_4, 2,33 H_2O s'oxyde à l'air à 20°C, il brunit, puis verdit. Cet effet est encore plus net si on élève la température. Ainsi lorsqu'on soumet au traitement hydrothermal au-dessous de 70°C et sous vide des échantillons d'hydrate de Gain légèrement oxydé, on observe dans le produit final l'hydrate de Gain et la phase h.

Domaine d'existence de *h*. — La figure 1 montre que *h* existe de 130 à 250-260° environ. Au-dessous de 130° la situation est plus confuse à cause de la mauvaise qualité des spectres (raies diffuses) et parce que le spectre de *h* peut alors ressembler beaucoup au spectre qu'aurait F si elle présentait des orientations préférentielles. La figure 1 montre deux hypothèses contraires permettant de décrire les phénomènes observés. L'hypothèse (*a*) traduit le fait que F n'a pas été observée avec certitude au-dessous de 130° et que le domaine de *h* apparaît nettement plus large qu'aux tempé-

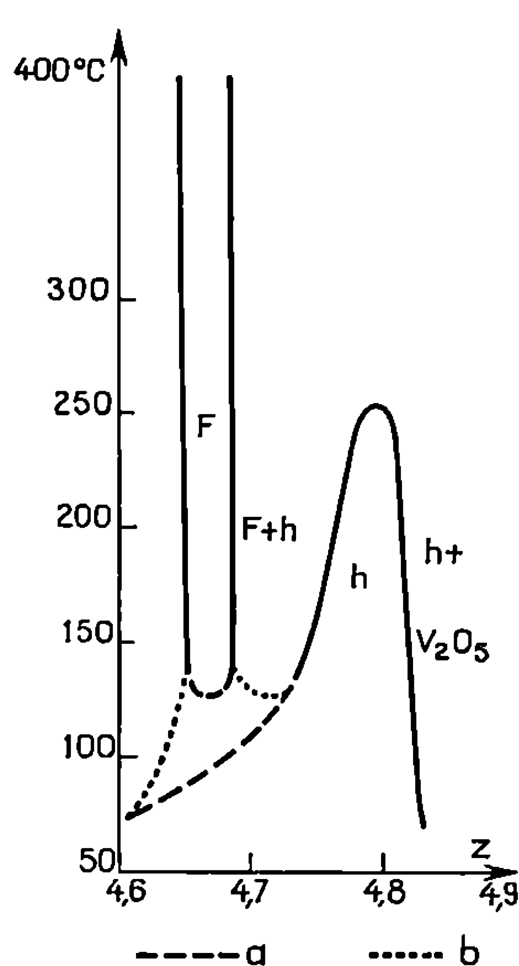


Fig. 1.

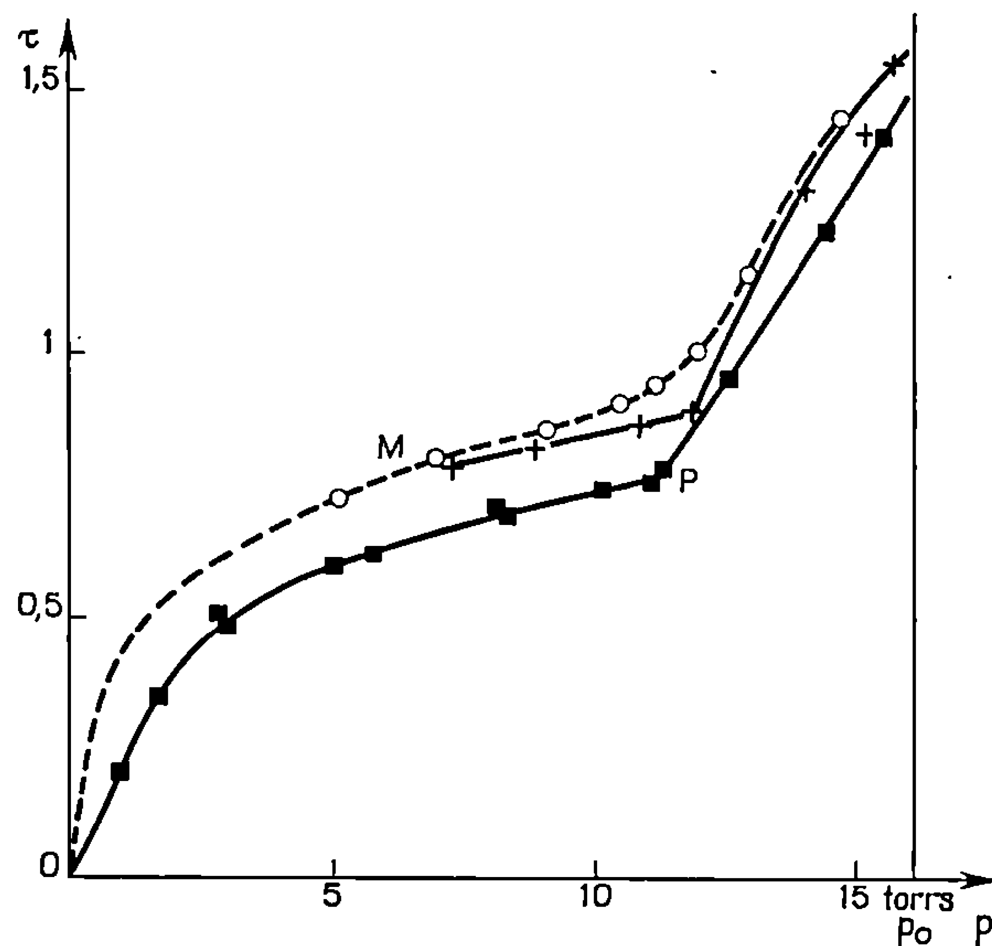


Fig. 2.

Fig. 1. — Système hydrothermal V-O-H_2O entre $V_2O_{4,60}$ et $V_2O_{4,90}$.

Fig. 2. — Quantité d'eau fixée à 18,6°C par la phase h_2 sèche en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau : $z = 4,85$ ■; $z = 4,80$ +; $z = 4,75$ ○; p_0 : pression saturante.

ratures plus élevées. L'hypothèse (*b*) traduit le fait que la différence entre F et *h* ne peut plus être faite au-dessous de 130°; il y aurait une solution solide entre ces deux phases.

Transformation de h_2 en h_1. — Trois échantillons constitués par les phases *h* en totalité ($z = 4,80$) ou en partie ($z = 4,75$ et 4,85) ont été hydratés sous tension contrôlée *p* de vapeur d'eau dans une balance de Mac Bain. Des isothermes ($t = 18,6$°C) donnant le nombre τ de molécules d'eau fixées par atome de vanadium en fonction de *p* ont été tracés sur la figure 2. L'origine des ordonnées correspond à la phase h_2 séchée à la température ambiante, c'est-à-dire contenant encore τ' molécules d'eau. L'équilibre est réversible car la même valeur de τ est obtenue lorsqu'on atteint *p* par valeurs croissantes ou décroissantes. Au voisinage de la

pression saturante, τ est plus difficile à déterminer. La quantité d'eau fixée est telle que même à l'origine le phénomène ne peut se réduire à une simple adsorption d'eau; en effet, la transformée BET de la courbe de fixation d'eau donnerait une surface spécifique de l'ordre de plusieurs centaines de mètres carrés par gramme, alors que la surface spécifique déterminée par la méthode BET à l'azote est de l'ordre de la dizaine de

TABLEAU.

Spectre 2.		Bariandite (*).		Spectre 1.		Navajoïte.		
d(Å).	I.	d(Å).	h'k'l'.	d(Å).	I.	d(Å).	hk0.	I ([6]).
14	10	14,1	1 0 0	17	10	17,3	1 0 0	3
7,0	2	7,0	2 0 0	8,5	2	8,67	2 0 0	2
–	–	5,7	0 0 2	5,7	1	5,77	3 0 0	4
3,46	7	3,46	0 1 1	3,45	7	3,47	5 0 0	3
–	–	3,41	1 1 $\bar{1}$	3,35	1	3,36	2 1 0	–
–	–	2,84	0 0 4	2,87	1	2,89	6 0 0	5
1,93	3	1,93	{ 1 0 $\bar{6}$; 0 1 5 }	– .	–	2,48	7 0 0	3
				1,92	3	$1{,}92_6$	9 0 0	–
1,81	8	$1{,}81_5$	0 2 0	$1{,}80_5$	8	$1{,}81_5$	1 2 0	2

(*) $h' = l/2$, $l' = h$ de la publication ([5]),

mètres carrés par gramme. h_2 subit donc une chimisorption d'eau qui conduit à h_1. Nous nous proposons de poursuivre cette étude et en particulier d'expliquer le point anguleux P sur les courbes. Par calcination sous vide, les trois échantillons perdent environ $\tau' = 0{,}25$ molécule d'eau par atome de vanadium. A la saturation, l'extrapolation montre pour les échantillons des quantités d'eau fixée du même ordre $\tau \sim 1{,}5$. Donc si $h_2 \sim V_2O_{4,80}$, $0{,}5\,H_2O$; $h_1 \sim V_2O_{4,80}$, $3{,}5\,H_2O$.

COMPARAISON AVEC LA LITTÉRATURE CHIMIQUE ET LA MINÉRALOGIE. — Le corps V_6O_{14}, $8\,H_2O$ signalé par Brierley ([3]) en 1886 pourrait bien être en réalité la phase h car il se formerait par oxydation de V_2O_3 à l'air.

Beaucoup plus intéressante est la comparaison de h avec des échantillons minéralogiques découverts et décrits par l'un de nous ([4]). Le gisement de Mounana (Gabon) fournit la bariandite $V_2O_{4,80}$, $n\,H_2O$ $(0{,}3 < n < 1{,}3)$. Malgré la présence dans la bariandite de diverses impuretés l'analogie avec h est profonde : la bariandite violette (comme h_2) s'altère à l'air en prenant une couleur verte (comme h_1). Bien que la bariandite soit bien cristallisée et h très mal, les spectres de diffraction X se ressemblent; les raies les plus fortes de la bariandite sont celles de h_2, sauf la raie forte à 3,41 Å qu'on ne trouve pas dans h_2. On peut attribuer aux raies de h_2 des jeux d'indices ne mélangeant pas $\vec{a}$ et $\vec{c}$; or la bariandite présente des

cristaux allongés selon $\vec{b}$. Le phénomène serait donc encore plus marqué pour h_2. Pour la bariandite séchée sur P_4O_{10}, $\tau' = 0,17$ ($\sim 0,25$ pour h_2). La courbe de fixation d'eau par la bariandite en fonction de p montre un palier correspondant presque à $\tau + \tau' = 1$, tandis que pour h_2 au point P, qui termine la région où la pente est la plus faible, $\tau + \tau' \simeq 1,1$. Dans les deux cas la fixation d'eau se poursuit au-delà de ce point. Dans la région MP, les échantillons contenant h_2 fixent d'autant moins d'eau qu'ils sont plus oxydés; de même, la teneur en eau fixée par la bariandite diminue lorsque z croît.

Néanmoins on observe des différences dont la plus notable est le fait que par traitement hydrothermal des cristaux naturels de bariandite on n'aboutisse pas à un spectre ressemblant à h_1. On peut attribuer ce fait à la surface spécifique très faible de la bariandite et peut-être aussi à la présence d'impuretés qui peuvent stabiliser le réseau.

L'un de nous ([4]) a fait observer que la bariandite était altérée dans le site minéralogique en un produit qui présentait des analogies mais aussi des différences avec la navajoïte V_2O_5, $3H_2O$ ([5]). Retenons ici seulement l'analogie. Si l'on supprime dans le spectre de la navajoïte toutes les raies correspondant à $l \neq 0$, on obtient un ensemble de raies qui ressemble énormément à h_1 (tableau). Nous remarquons aussi que la teneur en eau de la navajoïte ($\tau + \tau' = 1,5$) est du même ordre de grandeur que dans h_1 (1,75), que l'analyse chimique de la navajoïte montre que z n'est pas tout à fait égal à 5 et qu'il y a de fortes proportions d'impuretés. Ces faits contribuent à valider les analogies qui existent entre toutes les phases du vanadium ayant $4,7 < z < 5$, y compris la « navajoïte-like », la corvusite et la « corvusite-like ». Ils ne prouvent pas pour autant que les phases soient identiques; l'article de Ross ([5]) nous en convainc aisément. A notre avis, il n'est guère possible de progresser dans ce domaine sans faire varier systématiquement les teneurs en impuretés dans les phases synthétiques.

(*) Séance du 6 juillet 1970.
([1]) F. Théobald et R. Cabala, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2138.
([2]) P. Kierkegaard et J. M. Longo, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1906.
([3]) J. T. Brierley, *J. Chem. Soc.*, 49, 1886, p. 30.
([4]) F. Cesbron et H. Vachey, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 93, 1970 (sous presse).
([5]) Les références bibliographiques ont été données dans la Note ([1]).
([6]) D'après A. S. T. M., 7-332.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, 25-Besançon, Doubs.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les pérovskites oxygénées* A_3BO_6 (A = Ba, Sr; B = W, Mo). Note (*) de MM. **René Sabatier, Marc Wathle, Jean-Pierre Besse** et **Gilbert Baud**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude structurale des composés $A_3^{II}B^{VI}O_6$ (A^{II} = Ba ou Sr; B^{VI} = W ou Mo) du type pérovskite ordonnée, cubique (Ba_3WO_6, Ba_3MoO_6) ou quadratique (Sr_3WO_6). Mise en évidence de deux variétés allotropiques de Sr_3MoO_6 :
— une forme basse température : αSr_3MoO_6, orthorhombique;
— une forme haute température : βSr_3MoO_6, cubique à faces centrées.

Des travaux antérieurs [(1), (2), (3)] font état pour les composés A_3WO_6 (A = Ba, Sr) de structures de type pérovskite. Par contre, si leurs homologues contenant du molybdène sont signalés (3), aucune indication n'est donnée quant à leurs paramètres de maille et leur structure. Nous étudions ici les propriétés structurales de ces composés.

Ils sont préparés par réaction dans l'état solide du mélange stœchiométrique des oxydes ou carbonates, pastillé sous une pression de 7 kbars et chauffé 24 h à 1300°C puis 1 h à 1400°C. Pour que la réaction soit complète et les produits bien cristallisés les céramiques sont broyés plusieurs fois au cours de la cuisson. Les composés contenant du molybdène doivent subir un préchauffage de 1 h à 500°C afin d'éviter la sublimation de l'oxyde MoO_3.

Pour les composés au baryum, quelles que soient les conditions expérimentales (refroidissement lent ou brutal) il n'apparaît qu'une seule phase, cubique, du type pérovskite ordonnée, groupe d'espace F*m*3*m*.

De même pour Sr_3WO_6 les diffractogrammes X ne font apparaître qu'une seule forme cristalline de symétrie quadratique, groupes d'espace possibles I 4/*mmm* ou P 4/*mnc*. Il est à noter que la forme cubique signalée par Chang et coll. (3) n'a pu être obtenue même après chauffage à 1500°C et trempe dans l'azote liquide.

Pour le composé Sr_3MoO_6, la structure est fonction du mode de refroidissement :

— si le refroidissement est lent, nous obtenons une forme orthorhombique : αSr_3MoO_6, de groupe d'espace P*bnm*;

— par trempe dans l'azote liquide, il apparaît une forme cubique de type pérovskite ordonnée : βSr_3MoO_6, de groupe d'espace F*m* 3*m*.

Le passage de la forme α orthorhombique à la forme β cubique se manifeste en analyse thermique différentielle par un pic exothermique bien

TABLEAU I.

Composés.	Paramètres de maille (Å). Résultats antérieurs.	Nos résultats.	Masses volumiques (g/cm³). Obs.	Calc.	Z	t	Groupes d'espace.
Ba_3WO_6	$a = 8,62$ [(1) et (2)]	$a = 8,630$	7,02	7,17	4	0,876	$Fm3m$
Ba_3MoO_6	–	$a = 8,600$	6,22	6,33	4	0,880	$Fm3m$
Sr_3WO_6	$a = 8,29$ (1) $a = 8,25$ (2)	$a = 5,862$ $c = 8,219$	6,21	6,38	2	0,876	$I4/mmm$ ou $P\ 4/mnc$
$\beta\ Sr_3MoO_6$	–	$a = 8,240$	5,35	5,42	4	0,881	$Fm3m$
$\alpha\ Sr_3MoO_6$	–	$a = 5,840$ $b = 6,010$ $c = 8,280$	5,09	5,22	2	0,881	$Pbnm$

marqué à 1090°C. Cet effet thermique, réversible, est caractéristique d'une transformation du premier ordre.

Le tableau I consigne pour chaque composé, les paramètres de maille, les masses volumiques observées et calculées, le nombre de molécules par maille Z, le groupe d'espace ainsi que le facteur de tolérance de Goldschmidt.

Les valeurs du facteur de tolérance de Goldschmidt se situent à la limite du domaine d'existence des pérovskites cubiques, ceci permet d'expliquer les déformations observées pour certains de ces composés.

La présence dans les sites octaédriques de deux cations A et B très différents en taille et en charge provoque un classement de ces cations qui se traduit :

— d'une part, par un accroissement de l'énergie de Madelung de ces composés;

— d'autre part, par l'apparition dans les diffractogrammes X de raies de surstructure.

TABLEAU II.

Composés.	U (composé non ordonné) (kcal/mole).	U (due au classement (kcal/mole).	U (totale) (kcal/mole).
Ba_3WO_6	—7 619,9	—537,9	—8 157,8
Ba_3MoO_6	—7 646,5	—540,0	—8 186,5
$\beta\ Sr_3MoO_6$	—7 980,6	—563,4	—8 544,0

Le tableau II montre que, pour les composés de symétrie cubique, l'énergie due au classement des cations A et B représente une fraction notable (6 à 7 %) de l'énergie électrostatique totale.

Un calcul d'intensité, effectué pour ces mêmes composés, en prenant pour le facteur de Debye la valeur moyenne B = 1,5 (4), nous a permis

en minimisant la fonction

$$\sum \frac{|I_0 - I_c|}{I_0} = f(x)$$

de déterminer le paramètre de position anionique x. Le tableau III montre le bon accord entre les intensités observées et calculées et consigne pour chaque composé les valeurs du paramètre de position anionique x et du facteur de véracité R.

TABLEAU III.

	Ba_3WO_6. $x = 0,210$; R = 0,085.		Ba_3MoO_6. $x = 0,210$; R = 0,098.		βSr_3MoO_6. $x = 0,220$; R = 0,136.	
h k l	I_{obs}.	I_{calc}.	I_{obs}.	I_{calc}.	I_{obs}.	I_{calc}.
1 1 1	5	3,8	1	0,0	2	1,9
2 0 0	2	2,9	0	0,0	3	2,6
2 2 0	100	100,0	100	100,0	100	100,0
3 1 1	1	0,7	1	1,0	1	0,0
2 2 2	0	0,2	3	2,6	2	2,2
4 0 0	25	27,0	26	28,0	29	32,2
3 3 1	1	0,0	1	1,0	1	0,1
4 2 0	0	0,8	1	0,1	1	0,5
4 2 2	38	37,2	32	36,5	32	34,5
3 3 3 } 5 1 1 }	1	0,8	1	0,4	1	0,6
4 4 0	13	15,1	14	15,5	14	16,8
5 3 1	1	0,5	1	0,1	0	0,2
6 0 0 } 4 4 2 }	1	0,3	0	0,1	0	0,2
6 2 0	18	16,8	15	16,7	13	15,3
5 3 3	1	0,1	0	0,1	0	0,0
6 2 2	0	0,0	1	0,4	0	0,2
4 4 4	5	4,6	5	4,5	0	5,2
5 5 1 } 7 1 1 }	1	0,3	1	0,2	0	0,2
6 4 0	0	0,2	0	0,1	1	0,1
6 4 2	16	17,9	14	17,6	0	2,0
5 5 3 } 7 3 1 }	1	0,2	0	0,3	0	0,1
8 0 0	0	2,1	1	2,1	0	1,7
7 3 3	0	0,0	0	0,2	0	$<0,1$
6 4 4 } 8 2 0 }	0	0,2	1	0,1	<1	0,0
6 6 0 } 8 2 2 }	8	9,1	7	8,6	–	–

Cette étude a permis en particulier de mettre en évidence deux variétés allotropiques de Sr_3MoO_6. L'étude des propriétés ferroélectriques de la phase orthorhombique nous semblait intéressante, malheureusement la brusque augmentation de volume accompagnant la transformation cubique-

orthorhombique ne nous a pas permis jusqu'ici d'obtenir des échantillons convenablement frittés.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) E. G. STEWARD et H. P. ROOKSBY, *Acta Crystallogr.*, 4, 1951, p. 503.

(2) W. D. J. EVANS, *Trans. brit. Ceram. Soc.*, 67, 1968, p. 397.

(3) L. L. Y. CHANG, M. G. SCROGER et BERT PHILIPPS, *J. amer. Ceram. Soc.*, 49, 1966, p. 338.

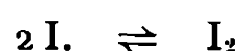
(4) L. SUCHOW, *J. inorg. nucl. Chem.*, 30, 1968, p. 87.

(*Service de Chimie minérale,*
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'influence de certains facteurs physicochimiques sur les réactions de dimérisation des radicaux libres cyclohexyle, et cyclohexyles substitués.* Note (*) de M[lle] **Marie Tessier** et M. **Robert Pallaud**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont étudié l'influence de certains facteurs physicochimiques tels que : les structures du solvant et du radical libre, sur les réactions de dimérisation des radicaux libres suivants : cyclohexyle, méthyl-4 cyclohexyle, diméthyl-2.5, diméthyl-3.4, diméthyl-3.5 cyclohexyle, et triméthyl-3.5.5 cyclohexyles *cis* et *trans*.

Dans des travaux effectués sur la dissociation photochimique de l'iode, Noyes (1) a montré que le taux de recombinaison moléculaire de la réaction



$$2\,I. \rightleftharpoons I_2$$

variait avec la viscosité du milieu. On a observé des résultats analogues (2) dans les réactions des radicaux libres terbutoxyle, obtenus par la décomposition thermique ou photochimique du peroxyoxalate de diterbutyle, en remplaçant le benzène, le pentane utilisés comme solvants, par l'huile de paraffine. Les rendements en alcool tertiobutylique étaient systématiquement inférieurs dans ce dernier cas.

Bien qu'il s'agisse de travaux fragmentaires, on pouvait en conclure que certains facteurs physicochimiques, tels que les structures des solvants, et des radicaux libres, la viscosité du milieu réactionnel, auraient une influence sur ces réactions.

Ceci nous a conduits à étudier, si l'on observait des résultats analogues dans les réactions de dimérisation des radicaux libres suivants : cyclohexyle, méthyl-4 cyclohexyle, diméthyl-2.5, diméthyl-3.4, diméthyl-3.5, cyclohexyles, et triméthyl-3.3.5 cyclohexyles *cis* et *trans*. Nous avons donc étudié :

1° l'influence de la structure du radical;

2° l'influence de la nature du solvant.

1. Influence de la structure du radical. — Le solvant utilisé était le benzène dont la structure est planaire, le moment dipolaire o, la constante diélectrique 2,34, la viscosité 6,5 mP. Les résultats sont consignés dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I.

Radical libre.	Dimère.	Rdt (%).
Cyclohexyle	Bicyclohexyle	66
Méthyl-4 cyclohexyle	Diméthyl-4.4′ bicyclohexyle	49
Diméthyl-2.5 cyclohexyle	Tétraméthyl-2.5, 2′.5′ bicyclohexyle	16
Diméthyl-3.4 cyclohexyle	Tétraméthyl-3.4, 3′.4′ bicyclohexyle	30
Diméthyl-3.5 cyclohexyle	Tétraméthyl-3.5, 3′.5′ bicyclohexyle	58
Triméthyl-3.3.5 cyclohexyle	Hexaméthyl-3.3.5, 3′.3′.5′ bicyclohexyle	*cis* 34 *trans* 48

Par chromatographie préparative sur couches minces, un seul isomère a pu être décelé, sauf dans le cas du *trans* hexaméthyl-3.3.5, 3'.3'.5' bicyclohexyle où l'on a pu séparer deux isomères dont l'un avec 70 % de rendement environ qui semble être l'isomère équatorial, et l'autre avec un rendement de 10 %, l'isomère axial.

Les rendements ci-dessus indiqués montrent l'influence des facteurs stéréochimiques. C'est ainsi que le rendement obtenu pour le tétraméthyl-2.5, 2'.5' bicyclohexyle n'est que 16 %, alors que le tétraméthyl-3.5, 3'.5' bicyclohexyle atteint 58 %. Ces différences peuvent s'expliquer par la position en 2 et 2' des groupements méthyle du diméthyl-2.5, 2'.5' bicyclohexyle.

2. Influence de la nature du solvant. — Nous avons choisi pour leurs caractéristiques, les solvants suivants : benzène, oxyde de diéthyle (éther), oxyde de dibutyle.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II suivant :

Tableau II.

Solvant.	Moment dipolaire.	Constante diélectrique.	Viscosité (mP).
Oxyde de diéthyle...........	1,28 D	4,35	2,2
Oxyde de dibutyle...........	1,26 D	4,35	6

Rendements en dimères (%).

Solvant.	Bicyclohexyle.	Hexaméthyl-3.3.5, 3'.3'.5' bicyclohexyle *cis.*	*trans.*
Oxyde de diéthyle...........	48	17	18
Oxyde de dibutyle...........	61	19	22

C'est avec le benzène que les résultats sont les meilleurs (tableau I). Ceci semble être dû, d'une part, à la structure planaire du benzène, d'autre part, à son moment dipolaire nul. Des résultats analogues ont été signalés dans des travaux antérieurs ([3]).

Dans le cas de l'oxyde de diéthyle, la polarité de ce solvant atténue le rendement de la réaction de dimérisation. Par contre, dans l'oxyde de dibutyle, on observe des rendements supérieurs aux précédents. On peut invoquer, pour expliquer ces résultats, la structure en chaîne ([4]) de l'oxyde de dibutyle, qui, en augmentant l'effet cage, favorise la réaction de dimérisation.

Partie expérimentale. — On a préparé les dimères par la méthode de Kharasch ([5]) à partir des réactifs de Grignard, en présence de chlorure de cobalt anhydre, utilisé comme agent amorceur. Le dimère est purifié par distillation fractionnée à la colonne à bande tournante. La pureté

a été contrôlée par l'analyse élémentaire et l'examen des spectres infrarouges. Les dimères suivants ont été préparés :

DIMÈRES. — *Bicyclohexyle* ($C_{12}H_{22}$). — $É_{20}$: 117° (litt.), 114° (trouvé); n_D : 1,4798 (litt.), 1,4880 (trouvé).

Diméthyl-4.4' *bicyclohexyle* ($C_{14}H_{26}$). — $É_{15}$: 127-132° (litt.), 126-128° (trouvé); n_D : 1,4840 (litt.), 1,4846 (trouvé).

**Tétraméthyl*-2.5, 2'.5' *bicyclohexyle*. — $É_{15}$: 90° (trouvé); n_D : 1,4815 (trouvé).

Tétraméthyl-3.4, 3'.4' *bicyclohexyle*. — $É_{25}$: 94-95° et 95-96° (trouvé); n_D : 1,4892 (litt.), 1,890 (trouvé).

Tétraméthyl-3.5, 3'.5' *bicyclohexyle*. — $É_{12}$: 69 et 72° (trouvé); n_D : 1,4802 (litt.), 1,4807 (trouvé).

**Hexaméthyl*-3.3.5, 3'.3'.5' *bicyclohexyle* cis ($C_{18}H_{34}$). — $É_{0,5}$: 96°; n_D : 1,4746 (trouvé).

**Hexaméthyl*-3.3.5, 3'.3'.5' *bicyclohexyle* trans ($C_{18}H_{34}$). — $É_{0,5}$: 98°; n_D : 1,4741.

*Composés à notre connaissance non signalés dans la littérature.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

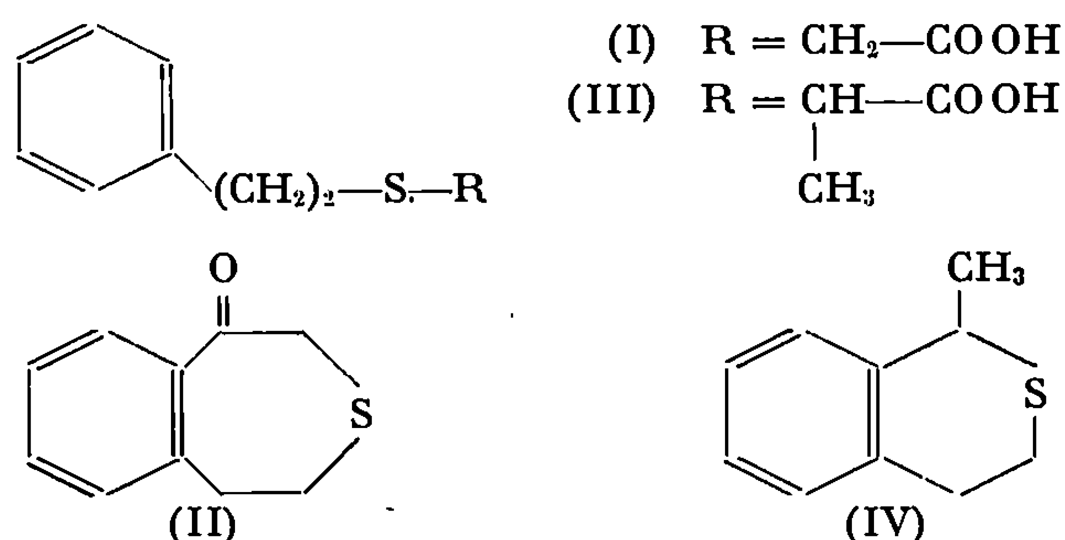
(1) J. O. EDWARDS NOYES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1819.
(2) KIEFER et TRAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965.
(3) PALLAUD et MORIZUR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1093.
(4) BARCLAY et LE FÈVRE, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1646.
(5) Ms KHARASCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3239.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans le domaine de la thiéno*-[2.3-*d*] *thiépinne*. Note (*) de M. **Paul Cagniant**, transmise par M. Georges Champetier.

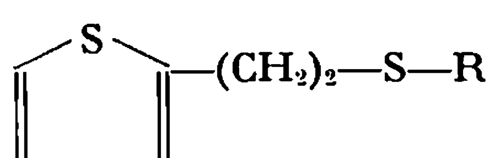
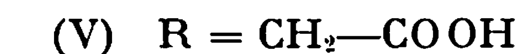
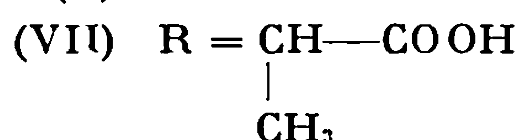
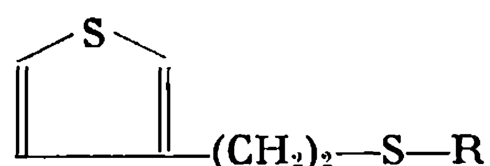
L'auteur étudie de façon comparative la cyclisation des chlorures des acides (thiényl-2 et -3)-5 thia-3 pentanoïques et de leurs dérivés α-méthylés, en oxo-4 et -8 tétrahydro-4.5.7.8 thiéno-[2.3-*d*] thiépinnes et leurs dérivés méthylés respectivement en -5 et -7. La réduction de ces cétones a été étudiée en vue de la synthèse des dihydro-7.8, dihydro-4.5 et tétrahydro-4.5.7.8 thiépinnes correspondantes et leurs dérivés méthylés.

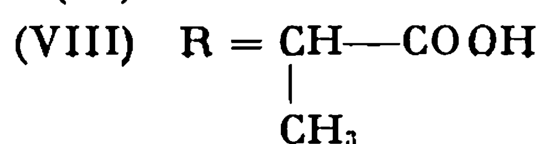
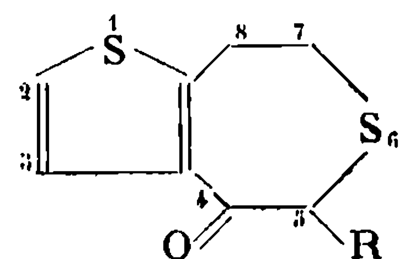
Dans la série benzénique, nous avons établi ([1]) que la cyclisation du chlorure de l'acide phényl-5 thia-3 pentanoïque (I) conduisait dans des conditions données ($AlCl_3$, CS_2) à l'oxo-1 tétrahydro-1.2.4.5 thiépinne (II) avec un rendement de 40 % et à la formation d'un produit de coupure de structure encore incertaine ([1]). Par contre, dans ces mêmes conditions, avec le chlorure de l'acide α-méthylé (III), la réaction se fait avec régression de cycle pour donner le composé (IV).

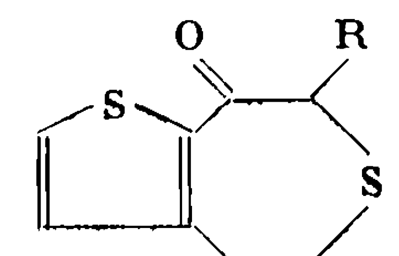


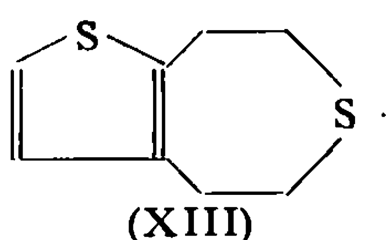
En série thiophénique, la cyclisation des chlorures des acides (thiényl-2 et -3)-5 thia-3 pentanoïques (V) et (VI), et de leurs dérivés α-méthylés (VII) et (VIII) ne peut être effectuée par $AlCl_3$, par suite de résinification. Avec $SnCl_4$, la cyclisation s'effectue sans réaction de coupure, avec 60 % de rendement pour les acides (V) et (VI) et 75 % de rendement pour les dérivés α-méthylés (VII) et (VIII). Nous avons obtenu ainsi, sans aucune trace de réaction de changement de cycle, l'oxo-4 tétrahydro-4.5.7.8 thiéno-[2.3.-*d*] thiépinne (IX) [et son dérivé -5 méthylé (XI)] et l'oxo-8 tétrahydro-4.5.7.8 thiéno-[2.3.-*d*] thiépinne (X) [et son dérivé -7 méthylé (XII)].

La réduction selon Wolff-Kishner-Minlon des cétones (IX) et (X) conduit à la tétrahydro-4.5.7.8 thiéno-[2.3-*d*] thiépinne (XIII), celle des cétones α-méthylées (XI) et (XII) donne un mélange complexe dont la structure n'a pas encore été élucidée.

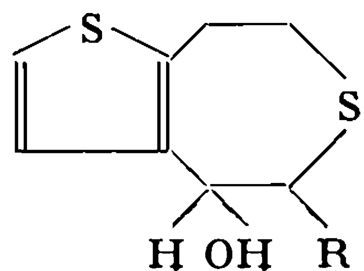





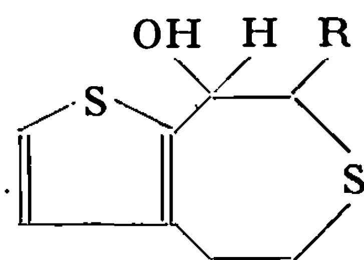



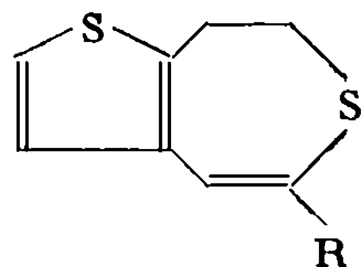
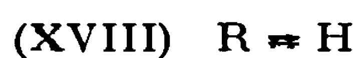



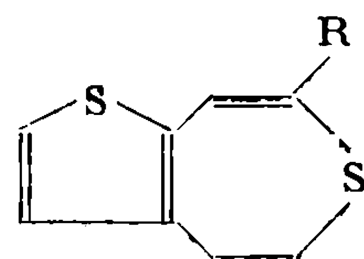



La réduction de ces mêmes cétones, au moyen de $NaBH_4$, conduit dans tous les cas, aux composés hydroxylés attendus, dont la déshydratation, au moyen d'une goutte d'acide polyphosphorique, donne les composés dihydro-7.8 et -4.5 thiéno-[2.3-*d*] thiépinniques correspondants, (XVIII), (XIX), (XX) et (XXI).







DESCRIPTION DES CORPS NOUVEAUX OBTENUS. — La synthèse des acides, matières premières de départ, sera décrite dans un autre Recueil ([2]).

(IX) $C_8H_8OS_2$, E_{15} 195°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 78°; oxime $C_8H_9OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 132°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{14}H_{12}O_4S_2N_4$, paillettes rouges (alcool), F_{inst} 246°.

(XI) $C_9H_{10}OS_2$, $É_{15}$ 200°, paillettes incolores (alcool), F 95°5; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{15}H_{14}O_4S_2N_4$, paillettes oranges (alcool), F_{inst} 188°.

(X) $C_8H_8OS_2$, $É_{17}$ 203°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 89°; oxime $C_8H_9OS_2N$, paillettes incolores (benzène), F_{inst} 165°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{14}H_{12}O_4S_2N_4$, cristaux grenats (benzène-alcool), F_{inst} 238°.

(XII) $C_9H_{10}OS_2$, $É_{15}$ 205°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 127°; oxime $C_9H_{11}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 131°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{15}H_{14}O_4S_2N_4$, paillettes rouge sang, F 110°.

(XIII) $C_8H_{10}S_2$, $É_{15}$ 142°, huile incolore réfringente d'odeur forte, d_4^{20} 1,167, n_D^{20} 1,6086.

(XIV) $C_8H_{10}OS_2$, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole) F 111°; phényluréthanne $C_{15}H_{15}O_2S_2N$, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 125°.

(XVI) $C_9H_{12}OS_2$, huile jaune pâle, n_D^{20} 1,6036, ne donnant pas de dérivés cristallisés.

(XV) $C_8H_{10}OS_2$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 121°; phényluréthanne $C_{15}H_{15}O_2S_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 160°.

(XVII) $C_9H_{12}OS_2$, huile jaune pâle très visqueuse; phényluréthanne $C_{16}H_{17}O_2S_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 155°.5.

(XVIII) $C_8H_8S_2$, $É_{0,2}$ 105°, huile incolore réfringente, brûnissant rapidement, n_D^{20} 1,6629.

(XX) $C_9H_{10}S_2$, $É_{0,7}$ 117°, huile jaune pâle réfringente, d_4^{20} 1,211, n_D^{20} 1,6433.

(XIX) $C_8H_8S_2$, $É_1$ 117°,5, huile jaune pâle réfringente, assez stable, d_4^{20} 1,252, n_D^{20} 1,6686.

(XXI) $C_9H_{10}S_2$, $E_{0,5}$ 115°, huile jaune pâle réfringente stable, cristallisant rapidement, paillettes incolores (alcool), F 61,°5.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) P. Cagniant et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1998; J. von Braun et K. Weissbach, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2416.

(2) P. Cagniant et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(Laboratoire de Chimie organique,
C. S. U. de Metz,
île du Saulcy, 57-Metz,
Moselle.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse générale des (quinoléino-3'.4')-chromones-2.3.* Note (*) de MM. **Berdj Kirkiacharian** et **André Vialard-Goudou**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

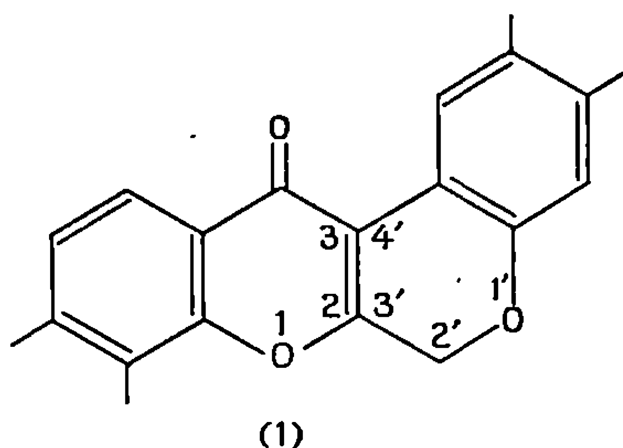
La condensation thermique de la carbéthoxy-3 hydroxy-4 quinoléine avec certains phénols permet de préparer aisément les (quinoléino-3'.4')-chromones-2.3 correspondantes.

La méthode de condensation thermique non catalysée selon Mentzer et collaborateurs permet de préparer facilement les dérivés flavoniques par simple chauffage d'esters aroylacétiques avec des phénols [(1), (2)].

Des travaux précédents ont établi la possibilité de condensation thermique d'esters β-cétoniques avec certains monophénols substitués [(3), (4)].

Il est aussi possible de réussir de telles condensations avec des esters β-cétoniques substitués en α par un groupement aryloxy [(5), (6)], ainsi qu'avec certains esters β-cétoniques cycliques, ce qui permet d'obtenir des xanthones (7) et des dérivés des roténones (8).

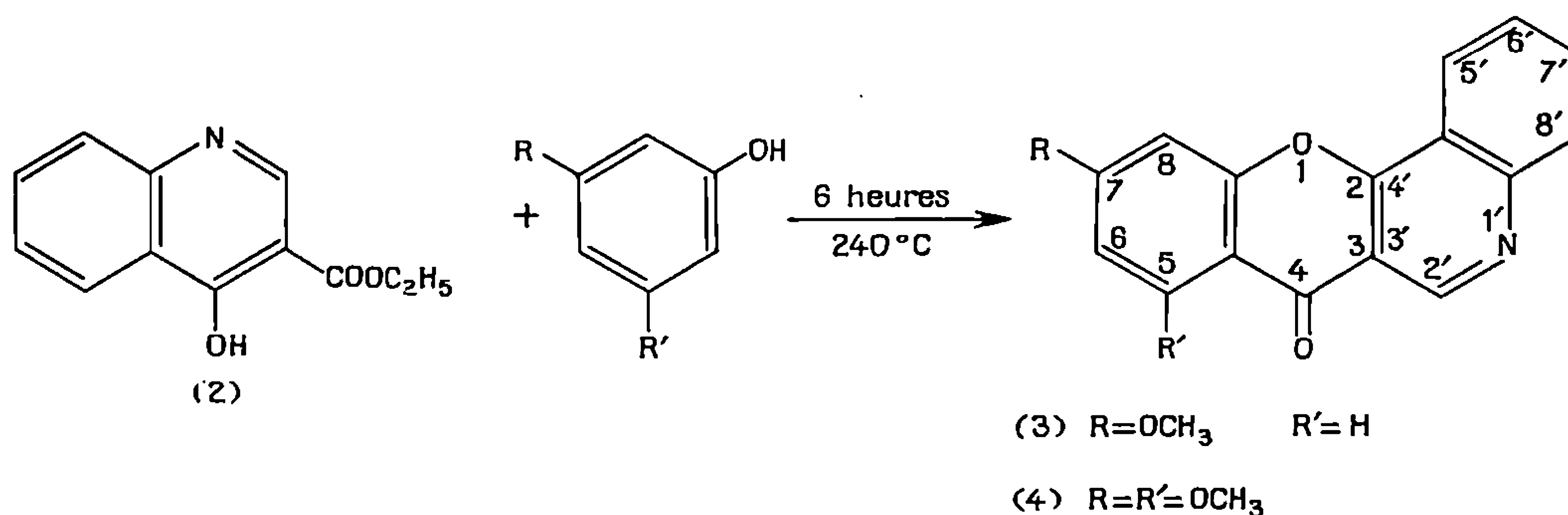
Aussi afin de nous rendre compte de l'influence d'un hétéroatome tel que l'azote sur la réactivité d'un ester β-cétonique cyclique, nous avons fait réagir la carbéthoxy-3 hydroxy-4 quinoléine sur des monophénols substitués. Une telle condensation devait permettre de plus la synthèse de molécules pouvant être considérées comme analogues aux roténones présentant le squelette doublement hétérocyclique, dérivé des (chromano-3'.4') chromones-2.3 (1) dont il existe plusieurs représentants naturels.



(1)

La carbéthoxy-3 hydroxy-4 quinoléine (2) a été obtenue selon la technique de Riegel (9) et sa condensation thermique faite avec le méthoxy-3 phénol et le diméthoxy-3.5 phénol.

La réaction s'effectue par mélange de quantités équimoléculaires de l'ester et du phénol à $235 \pm 5^{\circ}C$ dans un courant d'azote durant 6 h, selon le schéma suivant :



Le mélange réactionnel, repris par du méthanol est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau. Le résidu est dissous à chaud dans un mélange de méthanol et d'acide formique à 10 %. Par refroidissement, des cristaux se séparent. La purification est achevée par des cristallisations successives dans le mélange précédent dont on augmente la teneur en acide formique.

La carbéthoxy-3 hydroxy-4 quinoléine condensée avec le méthoxy-3 phénol fournit le composé (3) ou (quinoléino-3'.4') méthoxy-7chromone-2.3. Solide blanc, fusion instantanée F 195°C. Spectre de masse $M^+ = 277$ (pic moléculaire). Spectre ultraviolet (éthanol), maximum 256 nm ($\log \varepsilon$ 4,64), 307 nm ($\log \varepsilon$ 4,14), 276 nm (épaulement) ($\log \varepsilon$ 4,43). Spectre infrarouge (KBr) $\nu(C=O)$, 1650 cm^{-1}. Spectre de RMN dans $CDCl_3$ en hertz par rapport au TMS : un singulet à 248 Hz, $H(OCH_3)$; deux protons centrés à 442 Hz, H(6) et H(8); massif de quatre protons centré à 508 Hz, H(5'), H(6'), H(7') et H(8'); un proton à 542 Hz, H(5) et un singulet à 601 Hz, H(2').

Ce produit donne d'autre part une tache unique par chromatographie sur couche mince (gel de silice).

La condensation thermique du même ester (2) avec le diméthoxy-3.5 phénol permet d'obtenir le composé (4) ou (quinoléino-3'.4')-diméthoxy-5.7 chromone-2.3. Solide blanc F_{inst} 242°C. Spectre de masse $M^+ = 307$ (pic moléculaire). Spectre ultraviolet (éthanol), maximum 260 nm ($\log \varepsilon$ 4,55), 305 nm (épaulement) ($\log \varepsilon$ 4,18), 355 nm (épaulement) ($\log \varepsilon$ 3,89). Spectre infrarouge $\nu(C=O)$, 1660 cm^{-1}. Spectre de RMN dans $CDCl_3$, par rapport au TMS en hertz, un singulet à 238 Hz et un singulet à 243 Hz, $H(OCH_3)$ [(5), (7)] deux doublets (J=3 Hz) à 397 Hz et à 416 Hz, H(6) et H(8), un massif de quatre protons centré à 520 Hz, H(5'), H(6'), H(7'), H(8') et un singulet à 588 Hz, H(2').

Ce composé comme le précédent ne fournit qu'une seule tache par chromatographie sur couche mince (gel de silice) et confirme qu'il s'agit d'un seul type de composé hétérocyclique.

Les analyses élémentaires sont conformes aux produits décrits.

En conclusion, la méthode de condensation thermique sans catalyseur, selon Mentzer, offre une voie intéressante pour préparer de nouvelles molécules hétérocycliques analogues aux roténones.

Les travaux actuellement en cours ont pour but de contribuer à la généralisation de cette réaction.

(*) Séance du 15 juin 1970.

(1) C. Mentzer, D. Mohlo et P. Vercier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1488.
(2) C. Mentzer et D. Pillon, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 144.
(3) A. Vialard-Goudou, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 953.
(4) A. Vialard-Goudou et N. Blanchecotte, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6930.
(5) M. Jouanne, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1967.
(6) B. Kirkiacharian, *Thèse Doctorat ès sciences*, C. N. R. S., n° A. O. 1047, Paris, 1966.
(7) M. Guyot et C. Mentzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2558.
(8) M. Baran-Marszak, J. Massicot et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 173.
(9) B. Riegel et coll. *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1264.

(10) Analyses élémentaires faites par le Centre de microanalyse du C. N. R. S.

(11) Spectres ultraviolets faits au laboratoire de Biologie végétale de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Tours.

(12) Spectres de R. M. N. et interprétations de J. Massicot (Laboratoire de Chimie du Muséum à Paris.)

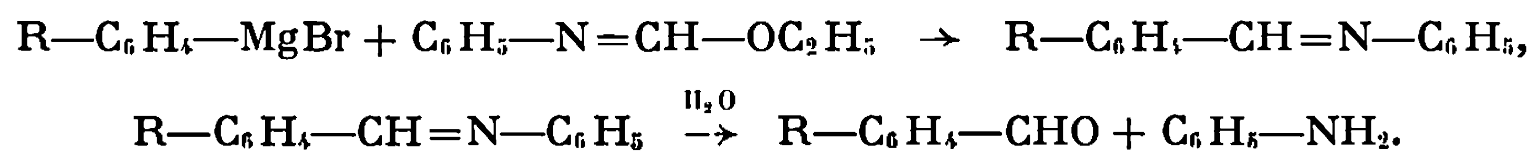
(13) Spectres de masse effectués sur « Varian » Mat CH 5 par les Établissements Leitz.

(Laboratoire de Pharmacie galénique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Tours, 37-*Tours, Indre-et-Loire.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du comportement d'organométalliques vis-à-vis de l'imino-éther* $C_6H_5-N=CH-OC_2H_5$ *et de l'amidine* $C_6H_5-N=CH-N(CH_3)_2$. Note (*) de M. **Jacques Pornet** et Mme **Léone Miginiac**, transmise par M. Henri Normant.

Les organométalliques α-éthyléniques (M = Zn, Mg, Li), les organométalliques saturés (M = Mg, Li) et les organomagnésiens phényliques agissent dans de bonnes conditions sur l'imino-éther $C_6H_5-N=CH-OC_2H_5$ et l'amidine $C_6H_5-N=CH-N(CH_3)_2$ pour conduire à des amines; l'obtention d'aldimines n'a lieu que dans quelques cas particuliers.

L'action des organométalliques sur l'imino-éther $C_6H_5-N=CH-OC_2H_5$ (1) et sur l'amidine $C_6H_5-N=CH-N(CH_3)_2$ (2) a été très peu étudiée; on note seulement quelques travaux [(5) à (8)] relatifs à la préparation d'aldéhydes aromatiques à partir de l'action d'organomagnésiens phényliques $(R-C_6H_4-MgX)$ sur $C_6H_5-N=CH-OC_2H_5$, selon le schéma réactionnel :



$$R-C_6H_4-MgBr + C_6H_5-N=CH-OC_2H_5 \rightarrow R-C_6H_4-CH=N-C_6H_5,$$

$$R-C_6H_4-CH=N-C_6H_5 \xrightarrow{H_2O} R-C_6H_4-CHO + C_6H_5-NH_2.$$

Lorsqu'on fait agir un organométallique R—M sur ces composés on peut envisager :

— soit l'action d'une seule mole d'organométallique, ce qui conduirait à une aldimine (A) puis à l'aldéhyde correspondant (conditions employées : excès d'imino-éther ou d'amidine, addition inverse, température de 0°C) :



$$R-M + C_6H_5-N=CH-OC_2H_5 \rightarrow C_6H_5-N=CH-R \text{ (A)};$$

— soit l'action de deux moles d'organométallique, ce qui conduirait à une amine (B) (conditions employées : excès d'organométallique, addition directe, température de 25°C) :



$$2R-M + C_6H_5-N=CH-OC_2H_5 \rightarrow C_6H_5-NH-CHR_2 \text{ (B)}.$$

Nous avons considéré l'action des organométalliques suivants :

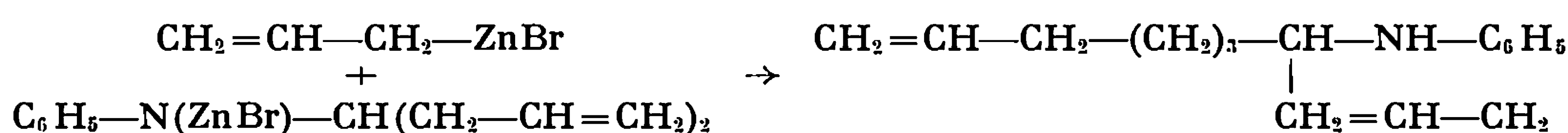
1. Organométalliques α-éthyléniques [M = Zn (13), Mg, Li (3), (4)] :

1° $CH_2=CH-CH_2-M$: Malgré de nombreux essais dans diverses conditions expérimentales, nous n'avons pu obtenir, dans le cas de $C_6H_5-N=CH-OC_2H_5$ et dans celui de $C_6H_5-N=CH-N(CH_3)_2$, que l'amine (B) : $C_6H_5-NH-CH(CH_2-CH=CH_2)_2$ avec des rendements qui sont excellents (72-78 % avec Zn, 59-74 % avec Mg, 63 % avec Li). Remarquons que, d'après sa structure, cette amine correspond théoriquement à l'action de $CH_2=CH-CH_2-M$ sur une aldimine β-éthylé-

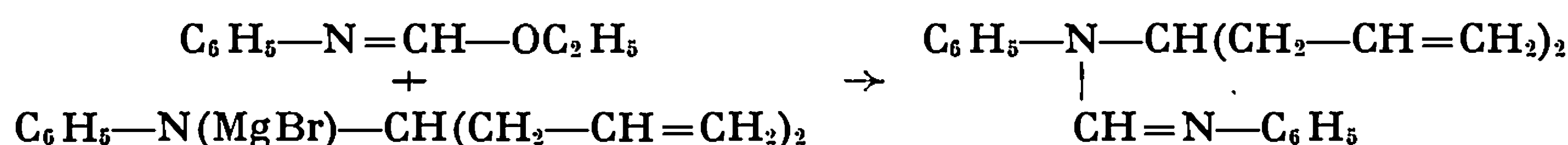
nique $CH_2=CH-CH_2-CH=N-C_6H_5$: or de tels dérivés ne peuvent être facilement préparés car ils se transforment rapidement en dérivés α-éthyléniques.

En outre, nous avons observé la formation de produits correspondant à deux réactions secondaires :

a. l'addition du bromure d'allyl-zinc à l'une des doubles liaisons de l'amine obtenue [9] (Rdt 4 à 36 % selon les conditions expérimentales) :



b. l'action de l'aminomagnésien formé sur $C_6H_5-N=CH-OC_2H_5$ (Rdt 28 %) :



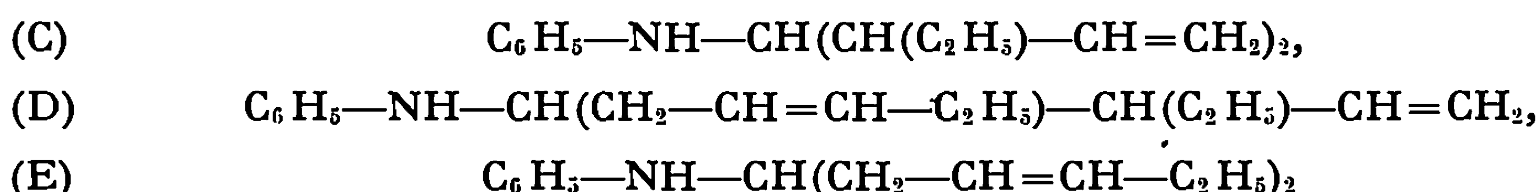
2° $CH_2=C(CH_3)-CH_2-M$ (M = Zn, Mg) : Dans ce cas également, la réaction ne conduit qu'à l'amine (B) :



avec de bons rendements ainsi qu'à une faible quantité de composé



3° $C_2H_5-CH=CH-CH_2-M$ (M = Zn, Mg, Li) : Ici encore, la réaction ne conduit qu'au composé aminé (B) qui correspond à un mélange de trois produits (C), (D) et (E) :



et le rendement de la réaction est excellent (91 % avec Zn, 60 % avec Mg, 96 % avec Li).

Une étude approfondie des proportions relatives de (C), (D) et (E) dans le mélange, nous a montré que ces pourcentages dépendaient :

— de la nature du métal [10] : dans des conditions expérimentales analogues (contact de 20 h à température ambiante), nous avons obtenu les résultats suivants :

Organométallique.	Solvant.	Rdt %.	C %.	D %.	E %.
$C_2H_5-CH=CH-CH_2-ZnBr$	THF	91	2	76	22
$C_2H_5-CH=CH-CH_2-MgBr$	Éther	60	95	5	0
$C_2H_5-CH=CH-CH_2-MgBr$	Éther, THF	55	98	2	0
$C_2H_5-CH=CH-CH_2-Li$	THF	96	69	30	1

— de la durée de contact des réactifs ([11]) : dans le cas du bromure d'allyl-zinc, une prolongation du temps de contact entre les réactifs, accroît la quantité d'amine (E) correspondant à une structure thermodynamiquement stable; nous pouvons donc dire que la réaction entre un imino-éther ou une amidine et un organométallique α-éthylénique peut présenter un caractère de réversibilité ([11]).

2. Organométalliques saturés ($M = Mg, Li$) :

1° ${}_nC_4H_9-M$: L'action d'un organométallique de *n*-butyle conduit uniquement à l'amine $C_6H_5-NH-CH(C_4H_9)_2$. Dans le cas du magnésien, les rendements sont toujours faibles (2 à 19 %) et la réaction semble plus difficile avec $C_6H_5-N=CH-N(CH_3)_2$ qu'avec $C_6H_5-N=CH-OC_2H_5$; par contre, l'emploi de l'organolithien permet d'obtenir d'excellents rendements (55 à 75 %). Signalons qu'un essai de synthèse mixte (action de ${}_nC_4H_9-MgBr$ suivie de l'action de $CH_2=CH-CH_2-MgBr$) a conduit, avec un rendement de 55 %, au mélange :

$C_6H_5-NH-CH(CH_2-CH=CH_2)_2$	71 %
$C_6H_5-NH-CH(C_4H_9)-CH_2-CH=CH_2$	22
$C_6H_5-NH-CH(C_4H_9)_2$	7

à partir duquel le produit mixte peut être isolé.

2° $(CH_3)_3C-MgCl$: L'action de cet organomagnésien ne nous a conduit qu'à l'obtention de l'aldimine (A) : $(CH_3)_3C-CH=N-C_6H_5$ avec des rendements variant de 2 à 29 %. L'hydrolyse de ce composé nous a permis d'obtenir l'aldéhyde pivalique.

3. Organomagnésiens vinyliques et phényliques :

1° $CH_2=CH-MgBr$ et $CH_3-CH=CH-MgBr$ ([12]) : Nous avons constaté que ces organomagnésiens réagissent très difficilement avec $C_6H_5-N=CH-OC_2H_5$ et $C_6H_5-N=CH-N(CH_3)_2$ et nous n'avons pu obtenir, à côté de résidus très importants, que des traces de composé aminé.

2° C_6H_5-MgBr : Nous avons déjà signalé que l'action d'une seule mole d'organométallique permettait la préparation d'aldimines, puis d'aldéhydes aromatiques [([5]) à ([8])].

Nous avons essayé de faire agir un excès d'organométallique : nous avons obtenu, dans le cas de $C_6H_5-N=CH-OC_2H_5$, un mélange de


$C_6H_5-CH=N-C_6H_5$ (Rdt 26 %) et $C_6H_5-NH-CH(C_6H_5)_2$ (Rdt 52 %).

Dans le cas de $C_6H_5-N=CH-N(CH_3)_2$, la réaction semble plus difficile que précédemment et on n'isole à côté de l'imine (A), qu'une très faible quantité d'amine (B).

Conclusion. — Les organométalliques sont donc susceptibles d'agir sur l'imino-éther $C_6H_5-N=CII-OC_2H_5$ et l'amidine $C_6H_5-N=CH-N(CH_3)_2$

pour conduire à des amines : la réaction est très facile avec les organométalliques α-éthyléniques et avec les organolithiens saturés; elle devient difficile avec les magnésiens saturés et phényliques, enfin elle est très difficile avec les magnésiens vinyliques. De plus, l'obtention d'une aldimine par action d'une seule molécule d'organométallique ne semble facile que lorsqu'il s'agit d'un magnésien saturé à structure encombrée ou d'un magnésien phénylique.

Remarque. — La structure des produits obtenus est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) Pour la préparation *voir* : R. M. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3848 et 72, 1950, p. 3603; R. M. ROBERTS et R. DEWOLFE, *Ibid.*, 76, 1954, p. 2411.

(2) Pour la préparation *voir* : H. BREDERECK, R. GOMPER, K. KLEMM et H. REMPFER, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 329 et 837.

(3) J. J. EISCH et A. M. JACOBS, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2145.

(4) PH. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4156.

(5) G. W. MONIER-WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, 89, 1906, p. 273.

(6) R. MARQUIS, *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 711.

(7) L. GATTERMAN, *Ann.*, 393, 1912, p. 215.

(8) L. I. SMITH et J. NICHOLS, *J. Org. Chem.*, 6, 1941, p. 502.

(9) B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 462.

(10) B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3832.

(11) B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4873.

(12) H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1764.

(13) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.

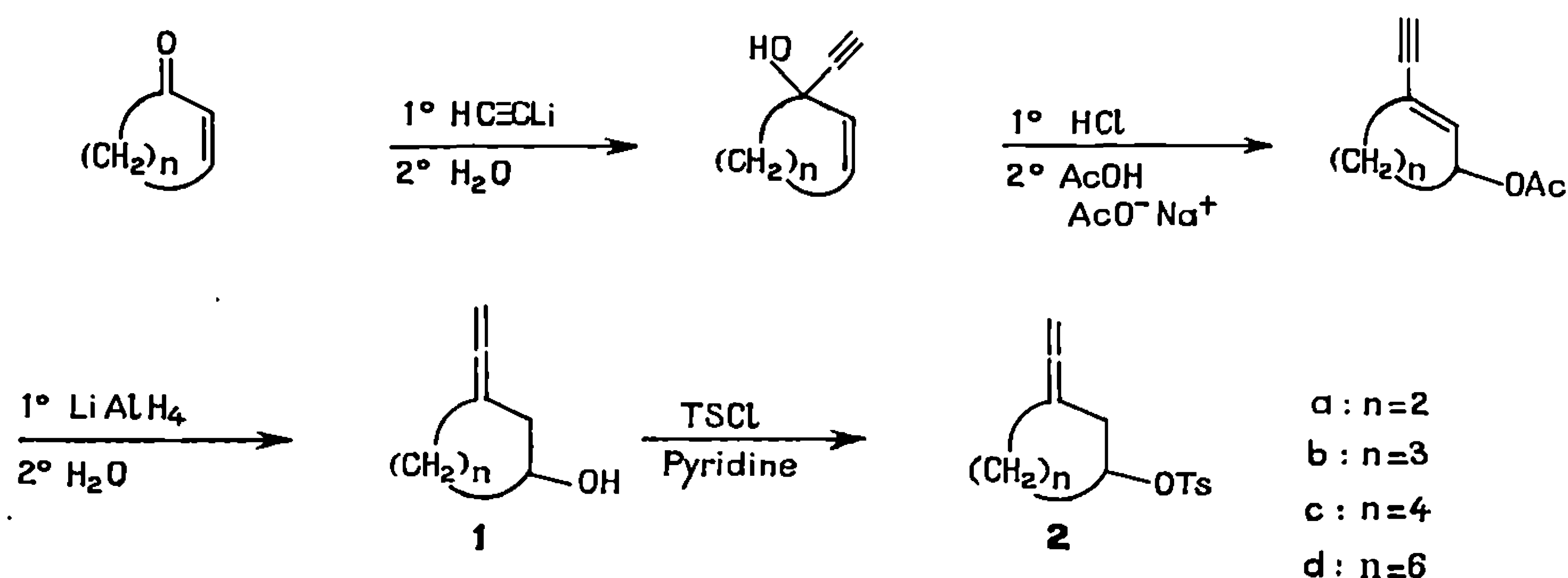
(Laboratoire de Synthèse organique,
Groupe de Recherches
de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
40, avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers, Vienne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition homoallénylique dans la solvolyse de tosylate de vinylidène-3 cycloalkyle.* Note (*) de MM. **Marcel Bertrand, Paul Archier** et Mme **Christiane Santelli-Rouvier**, transmise par M. Max-Jean Mousseron.

La solvolyse de trois tosylates β-alléniques cycliques dérivant de vinylidène-3 cycloalcanols est étudiée. On montre qu'il y a participation d'un doublet π de l'entité diénique cumulée et formation de produits cyclisés parmi lesquels on identifie à côté de cétones bicycliques (ou de leur produit de réduction) des alcools présentant le squelette des méthylène bicyclo-[n.2.0] et méthylène bicyclo-[n.1.1] alcanes.

Le premier cas examiné dans l'étude de la solvolyse des tosylates de vinylidène-3 cycloalkyle 2 est celui du tosylate de vinylidène-3 cyclopentyle 2 *a* dont l'hydrolyse redonne l'alcool 1 *a* et ne s'accompagne d'aucune transposition ([1]). Pourtant, la participation d'un doublet π de l'enchaînement allénique avec formation de produits cyclisés au cours de la solvolyse de substrats β-alléniques acycliques est maintenant bien établie ([2]). Nous nous sommes donc proposé de déterminer à partir de quelle taille le cycle serait suffisamment grand pour supporter l'augmentation des tensions enregistrées lors du passage par l'état de transition qui conduit aux produits cyclisés, et pour permettre à la participation de se manifester. La présente étude porte sur les trois tosylates 2 *b*, 2 *c* et 2 *d* qui sont obtenus aisément à partir des vinylidène-3 cycloalcanols correspondants 1, eux-mêmes synthétisés au moyen des réactions du schéma I.

Schéma. I.



Les constantes physiques des alcools 1 sont portées dans le tableau I tandis que les données spectrales caractéristiques des tosylates 2 se trouvent dans le tableau II.

Les tosylates 2 ont été préparés et solvolysés selon la méthode utilisée pour les substrats β alléniques linéaires ([3]). L'analyse du produit brut de solvolyse par chromatographie en phase vapeur met en évidence plusieurs

TABLEAU I.

	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.	t (°C).	Infrarouge (cm⁻¹). A.	Infrarouge (cm⁻¹). B.	RMN (δ en 10^{-6}). C.	RMN D.	RMN E.	Protons du cycle.
1 *b*...	75/3	1,5168	0,9819	22	3 400	1970	4,61	3,8	2,46	2,3 à 1,2
1 *c*...	59-60/0,1	1,510	–	22	3 380	1959	4,54	3,67	3,49	2,31; 2; 1,67
1 *d*...	95/0,4	1,5132	0,9919	22	3 400	1940	4,58	3,81	3,20	2,5 à 2; 1,56

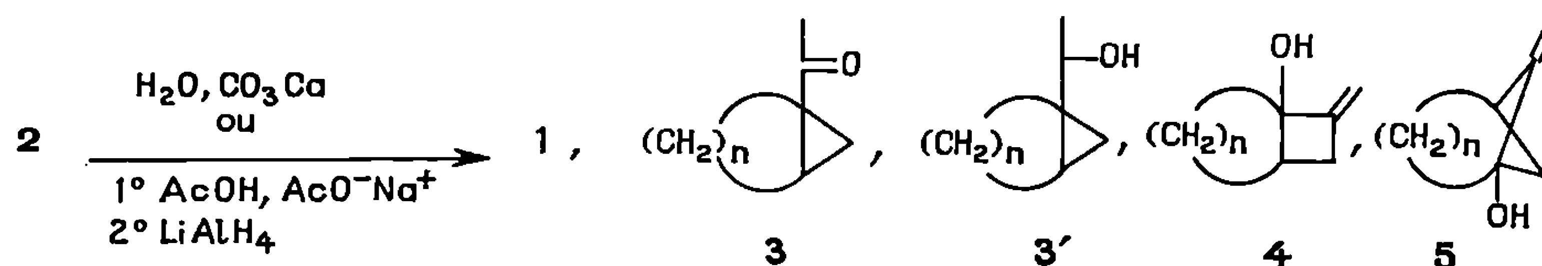
A : ν(OH); B : ν_{as}(C=C=C); C : H_2>C=C=C; D : C(H)(OH); E : C—OH.

TABLEAU II.

	RMN (δ en 10^{-6}). Protons aromatiques.	RMN H_2>C=C=C.	RMN CH_3—C₆H₄—.	Infrarouge (cm⁻¹). ν_{as}(C=C=C).	Infrarouge Groupement tosyle.
2 *b*......	7,75 et 7,33	4,54	2,41	1960	1350, 1160, 930
2 *c*......	7,77 et 7,35	4,54	2,46	1960	1607, 1350, 1176
2 *d*......	7,72 et 7,30	4,5	2,5	1960	– 1340, 1170

constituants dont des hydrocarbures d'élimination qui n'ont pas été identifiés, des fractions cétoniques qui sont extraites par le réactif T de Girard, et des alcools séparables par chromatographie préparative sur « carbowax » 20 M. Les structures des principaux types de produits isolés et identifiés sont présentées dans le schéma II.

SCHÉMA II.



Leurs pourcentages dans le produit brut de solvolyse varient avec la taille du cycle et tous ne sont pas systématiquement présents dans tous les cas. L'hydrolyse du tosylate 2 *b* donne également 4 % d'acétyl-1 cyclohexène. Le tableau III indique la répartition des produits qui ont pu être identifiés dans les trois cas étudiés.

L'identification des produits de solvolyse a été faite, soit par comparaison avec des échantillons authentiques, soit par les méthodes spectroscopiques usuelles. Les données sur lesquelles reposent ces identifications sont rassemblées dans le tableau IV.

Ces résultats mettent en évidence le pouvoir de participation élevé d'un groupement vinylidène exocyclique lorsqu'on le compare à celui d'un

TABLEAU III.

Tosylate traité.	Hydrolyse (H_2O, CO_3Ca à 100°C).						Acétolyse (AcOH, AcO^-Na^+) suivie de réduction par $LiAlH_4$.		
2 *b*......	1 *b* 34%	4%	3 *b* 16%	4 *b* 35%	5 *b* 9%		1 *b* 41,5%	4 *b* 30%	5 *b* 6%
2 *c*......	1 *c* 32%	3 *c* 10%		4 *c* 11%		5 *c* 37%	1 *c* 10%	4 *c* 19%	5 *c* 68%
2 *d*......		3 *d* 51,5%			4 *d* 36,5%		3′d 33 %		4 *d* 67%

TABLEAU IV.

Infrarouge en cm^{-1}.

	ν(OH).	ν(=CH_2) CH_2(Δ).	ν(C=O).	ν(C=C).	—CH_2.	Spectro de masse, pic moléculaire.
3 *b*.........	–	3 080	1690	–	–	–
4 *b*.........	3 340	3 075	–	1672	895 / 875	124
5 *b*.........	3 355	3 075	–	1675	890 / 880	–
3 *c*.........	–	3 075	1686 / 1665	–	–	–
4 *c*.........	3 350	3 080	–	1680	887	138
5 *c*.........	3 345	3 091	–	1678	885	–
3 *d*.........	–	3 070	1685	–	–	–
4 *d*.........	3 440	3 105	–	1669	–	166
3′ *d*.........	3 400	–	–	–	–	–

RMN (δ *en* 10^{-6}).

	=C—H.	OH.	CH_3—CO.	H jonction de cycle.	Protons du cycle.	Protons cyclo-propaniques.
3 *b*....	–	–	2	–	1,88; 1,73; 1,28	0,82 (1 H)
4 *b*....	5,1; 4,79 (triplets)	2,64	–	2,55	1,80	–
5 *b*....	4,75; 4,63 (doublets)	2,53	–	2,71	2,1 à 1,6 (8 H)	–
3 *c*.....	–	–	1,95	–	1,9 à 1,1 (9 H)	0,6 (1 H)
4 *c*....	4,95; 4,67	2,0	–	2,26	1,9 à 1,4	–
5 *c*....	5; 4,75	2,40	–	2,85	2,0 et 1,62 (10 H)	–
3 *d*....	–	–	2,0	–	1,49	–
4 *d*....	4,99; 4,69	2,64	–	2,67	1,56	–
3′ *d*....	–	2,47	–	2,09	1,5	0,95 et 0,56

méthylène occupant la même situation relative par rapport au groupement libérable (³), et l'intérêt que présentent les réactions de solvolyse des tosylates de vinylidène-3 cycloalkyle pour la synthèse de systèmes bicycliques condensés ou pontés.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(¹) C. SANTELLI-ROUVIER, P. ARCHIER et M. BERTRAND, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 252.

(²) M. BERTRAND et M. SANTELLI, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2251 et 266, série C, 1968, p. 231.

(³) D. CLOSSON et G. KWIATKOWSKI, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 2779.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S.*
n° 109,
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, 13-Marseille, 3e,
Bouches-du-Rhône.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination par spectroscopie ultraviolette des grandeurs thermodynamiques caractérisant l'association de l'iode avec les dérivés carbonylés* C_6H_5COX. Note (*) de MM. **Georges Guiheneuf**, **Christian Laurence** et **Bruno Wojtkowiak**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le but d'étudier les effets d'un substituant X sur les propriétés du groupement carbonyle dans les molécules C_6H_5COX, nous avons mesuré les grandeurs thermodynamiques caractérisant l'équilibre de formation du complexe donneur-accepteur d'électron entre le groupe carbonyle et la molécule d'iode : la constante d'équilibre K_c, les variations d'enthalpie libre ΔG^{0c}, d'enthalpie ΔH^{0c} et d'entropie ΔS^{0c}. Jusqu'à présent seules ont été publiées les valeurs de K_c pour le benzaldéhyde ([1]) (0,6 ± 0,05 dans CS_2 à 30°C), l'acétophénone [([2]), ([3])] (0,83 ± 0,04 dans CCl_4 à 33°C et 0,4 dans le cyclohexane à 25°C), la benzophénone [([3]), ([4])] (inférieure à 0,2 dans le cyclohexane à 25°C et 0,76 ± 0,05 dans CCl_4) et la N, N-diméthylbenzamide ([5]) (3,8 ± 0,1 dans CCl_4 à 25°C), et de ΔH^{0c} pour la benzophénone ([4]) (— 2,0 ± 0,5 dans CCl_4) et le N, N-diméthylbenzamide ([5]) (— 4,0 ± 0,2 dans CCl_4).

Comme on le voit, ces données sont :

— peu nombreuses, aussi avons-nous étudié de plus la propiophénone, l'isobutyrophénone, les benzoates de méthyle et d'éthyle, les chlorure et bromure de benzoyle;

— peu comparables, aussi avons-nous choisi un solvant unique pauvrement solvatant, l'heptane, de préférence au CCl_4 susceptible de former des « complexes de contact » avec le groupe carbonyle ([6]);

TABLEAU.



Grandeurs thermodynamiques de l'équilibre $C_6H_5—C(=O)X + I_2 \rightleftharpoons C_6H_5—C(O\ldots I_2)X$

X.	t. (°C).	K_c (l.mole⁻¹) (*).	λ (nm) (**).	ε_C (l.mole⁻¹c.m⁻¹) (***).	ΔG^{0c}_{298} (kcal/mole).	ΔH^{0c} (kcal/mole).	ΔS^{0c} (u. é.).
H	25	0,53 ± 0,04	470	1219 ± 26	0,38 ± 0,04	—3,0 ± 0,1	11,3 ± 0,9
CH_3	25	1,15 ± 0,04	467	1029 ± 24	—0,08 ± 0,02	—3,42 ± 0,12	11 ± 0,1
	10	1,40 ± 0,08	467	1080 ± 50			
C_2H_5	25	0,79 ± 0,05	472	1050 ± 40	0,14 ± 0,04	—2,9 ± 0,1	10 ± 0,5
	10	0,90 ± 0,03	472	1125 ± 24			
$CH(CH_3)_2$	25	0,73 ± 0,04	472	1061 ± 26	0,19 ± 0,03	—2,8 ± 0,1	10 ± 0,6
	10	0,96 ± 0,03	472	1064 ± 15			
OCH_3	25	0,61 ± 0,02	473	966 ± 20	0,29 ± 0,02	—2,5 ± 0,05	9,6 ± 0,8
	10	0,75 ± 0,03	473	1015 ± 20			
OC_2H_5	25	$0,71_5 \pm 0,03_5$	473	973 ± 27	0,20 ± 0,03	—2,6 ± 0,15	9,2 ± 1,2
	10	0,88 ± 0,03	473	1002 ± 14			
$N(CH_3)_2$	25	8,1 ± 0,7	458	1347 ± 80	—1,25 ± 0,05	$—5,0_5 \pm 0,15$	11,9 ± 1,2
	10	13 ± 1	458	1368 ± 88			
C_6H_5	25	0,86 ± 0,11	473	1186 ± 82	0,08 ± 0,02	—2,8 ± 0,1	10 ± 1,1
Cl	25	0,1 ± 0,05	477	1324 ± 370	1,4 ± 0,5	—1,3 ± 0,2	9,1 ± 0,8
Br	25	≃0,1	–	–	–	—0,9 ± 0,2	7,3 ± 2

(*) Chaque détermination est la moyenne de n mesures, obtenues par résolution de l'équation de Rose et Drago à deux inconnues (K_c et ε_C) en résolvant ces équations deux à deux pour diverses valeurs de C^0_D. L'intervalle de confiance à 95 chances sur 100 a été calculé par la formule $K_c = ts/\sqrt{n}$, où t est le facteur de Student et s l'écart-type.

(**) Longueur d'onde des mesures d'absorbance $A — A_0$.

(***) Coefficient d'extinction moléculaire de la transition $\pi_g \rightarrow \sigma_u$ de l'iode complexé, pour cette longueur d'onde.

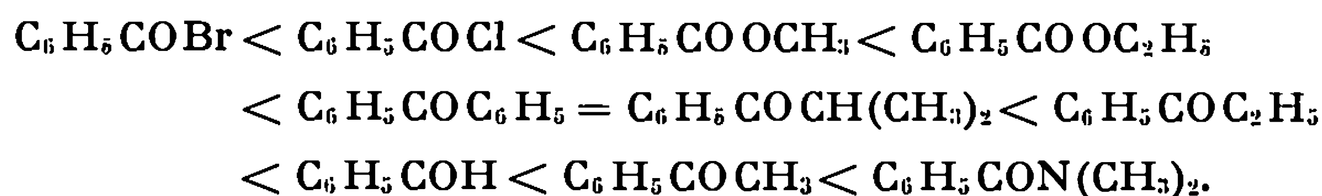
— peu précises, aussi avons-nous préféré l'équation générale de Rose et Drago (7) :

$$K_C^{-1} = \frac{A - A_0}{\varepsilon_C - \varepsilon_{I_2}} - C_B^0 - C_{I_2}^0 + \frac{C_B^0 C_{I_2}^0 (\varepsilon_C - \varepsilon_{I_2})}{A - A_0}$$

à la méthode d'extrapolation de Ketelaar [(8), (9)]. Les modalités d'application de la méthode de Rose et Drago seront publiées ultérieurement.

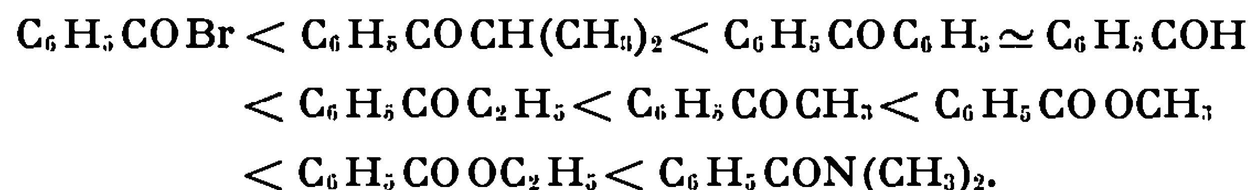
Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau. On constate que ΔG^0 et ΔH^0 varient dans le même sens, sauf pour le benzaldéhyde et la benzophénone. Avec Drago (10), nous préférerons ΔH^0 à ΔG^0 pour mesurer la basicité (au sens de Lewis) de l'atome d'oxygène du groupement carbonyle, vis-à-vis de l'iode.

L'ordre suivant est observé :



$C_6H_5COBr < C_6H_5COCl < C_6H_5COOCH_3 < C_6H_5COOC_2H_5$
$< C_6H_5COC_6H_5 = C_6H_5COCH(CH_3)_2 < C_6H_5COC_2H_5$
$< C_6H_5COH < C_6H_5COCH_3 < C_6H_5CON(CH_3)_2.$

Un ordre différent est obtenu à partir des facteurs α (11) B. H. W. (12) de sensibilité du vibrateur $\nu(C=O)$ aux effets de solvant, couramment utilisés comme indication de la basicité du groupe carbonyle (13) :



$C_6H_5COBr < C_6H_5COCH(CH_3)_2 < C_6H_5COC_6H_5 \simeq C_6H_5COH$
$< C_6H_5COC_2H_5 < C_6H_5COCH_3 < C_6H_5COOCH_3$
$< C_6H_5COOC_2H_5 < C_6H_5CON(CH_3)_2.$

L'ordre des facteurs α se retrouve toutefois avec les déplacements de fréquence $\Delta\nu(C=O) = \nu_{C=O}$ libre $- \nu_{C=O}$ associé avec l'iode (14). L'explication de ces phénomènes sera recherchée par l'analyse des mécanismes multiples contribuant à ΔH^0, $\Delta\nu(C=O)$ et α.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) E. Augdahl et P. Klaboe, *Act. Chem. Scand.*, 1962, p. 1637.

(2) J. Foster et M. Goldstein, *Spectro. Acta*, 1968, p. 807.

(3) K. R. Bhaskar, S. N. Bhat, A. S. N. Murthy et C. N. R. Rao, *Trans. Faraday Soc.*, 1966, p. 788.

(4) I. G. Murgulescu, V. E. Sahini et A. Greff, *Proc. intern. Symp. Mol. Struct.*, Tokyo, 1962 (D 108).

(5) R. L. Carlson et R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2320.

(6) R. Giavarini et M. Gomel, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1.

(7) N. J. Rose et R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6138. *Voir* le texte pour la signification des symboles.

([8]) J. A. A. KETELAAR, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 197.
([9]) D. CROS et P. VIALLET, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 458.
([10]) R. S. DRAGO et B. B. WAYLAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3571.
([11]) G. GUIHENEUF, C. LAURENCE et B. WOJTKOWIAK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 571.
([12]) L. J. BELLAMY et R. L. WILLIAMS, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 14.
([13]) *Voir* par exemple H. P. FIGEY et J. NASIELSKI, *Spectr. Acta*, 23 A, 1967, p. 465.
([14]) C. LAURENCE, Résultats non publiés.

(*Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,*
Faculté des Sciences de Nantes,
38, *boulevard Michelet*, 44-*Nantes*,
Loire-Atlantique.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la variation thermique des densités d'halogéno-éthanes en phase liquide.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Denis** et M. **Claude Zeller**, présentée par M. Jean Wyart.

Une expression semi-empirique permet de représenter avec précision la variation thermique de la densité d'un liquide et de déterminer en même temps la densité et la température critiques.

Application à la série : CF_3-CF_2Cl, CF_2Cl-CF_2Cl, $CFCl_2$-CF_2Cl, CCl_3-CF_2Cl.

Les densités sont mesurées en utilisant une méthode mise au point par Dupouy et Haenny ([1]) et étendue aux basses températures par Bizette ([2]). La méthode consiste à évaluer, à l'aide d'une balance, la poussée d'Archimède exercée par le liquide sur une baguette de quartz dont le volume a été déterminé expérimentalement au moyen de produits étalons (C_6H_6, CCl_4, C_6H_{12}, C_4H_9-O-C_4H_9). La balance est placée dans une enceinte où l'on peut faire le vide.

Les produits utilisés sont distillés en présence de desséchants et introduits directement dans l'appareil de mesures. Les températures sont mesurées à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel. Les mesures sont effectuées sous une pression de gaz inerte égale à la pression atmosphérique.

Les variations thermiques des densités ρ_1 et ρ_2 du liquide et de la vapeur saturante sont très exactement représentées par

$$\text{(I)} \qquad \frac{\rho_1+\rho_2}{2\rho_c} = 1 + \left(\frac{k}{2} - 1\right)\left(1 - \frac{T}{T_c}\right),$$

$$\text{(II)} \qquad \frac{\rho_1-\rho_2}{2\rho_c} = \frac{k}{2}\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\alpha},$$

où ρ_c et T_c sont la densité critique et la température critique de la substance et k l'inverse du covolume réduit. La relation (I) constitue la loi du diamètre rectiligne de Mathias et la relation (II), relation empirique, représente les phénomènes au voisinage du point critique.

Rocard ([3]) donne les expressions (I) et (II) dans le cas où $k = 7/2$ et $\alpha = 1/3$.

Des relations (I) et (II) on déduit la densité ρ_1 du liquide à toute température :

$$\text{(III)} \qquad \rho_1 = \rho_c\left[1 + \left(\frac{k}{2} - 1\right)\left(1 - \frac{T}{T_c}\right) + \frac{k}{2}\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\alpha}\right].$$

La loi des états correspondants nous suggère de prendre les mêmes coefficients k et α pour tous les termes d'une même série de composés. Il est possible de déterminer de tels coefficients permettant de représenter avec précision la variation thermique de la densité de ces composés en phase liquide et de calculer avec une bonne approximation leur température et

TABLEAU I.

$\alpha = 0,305, \quad k = 3,69.$

	$T_{c\,calc}$ (°K).	$T_{c\,mes}$ (autres auteurs) (°K).	$\rho_{c\,calc}$ (g/cm³).	$\rho_{c\,mes}$ (autres auteurs) (g/cm³).
CF_3-CF_2Cl......	346,5	353,1 [4]	0,597	–
CF_2Cl-CF_2Cl....	416,9	418,7 [5]	0,582	0,582 [5]
$CFCl_2$-CF_2Cl....	480,8	487,1 [6]	0,580	0,576 [6]
CCl_3-CF_2Cl.....	562,0	–	0,573	–

TABLEAU II.

T (°K).	CF_3-CF_2Cl. $\rho_{l\,calc}$ (g/cm³).	$\rho_{l\,mes}$ (g/cm³).	T (°K).	CF_2Cl-CF_2Cl. $\rho_{l\,calc}$ (g/cm³).	$\rho_{l\,mes}$ (g/cm³).
193.....	1,6792	1,6802	223.....	1,6616	1,6611
198.....	1,6633	1,6638	228.....	1,6489	1,6488
203.....	1,6472	1,6472	233.....	1,6361	1,6363
208.....	1,6309	1,6310	238.....	1,6232	1,6233
213.....	1,6143	1,6138	243.....	1,6102	1,6102
218.....	1,5975	1,5967	248.....	1,5970	1,5970
223.....	1,5805	1,5799	253.....	1,5837	1,5837
228.....	1,5631	1,5631	258.....	1,5702	1,5701
233.....	1,5455	1,5460	263.....	1,5565	1,5564
			268.....	1,5427	1,5427
			273.....	1,5286	1,5290

T (°K).	$CFCl_2$-CF_2Cl. $\rho_{l\,calc}$ (g/cm³).	$\rho_{l\,mes}$ (g/cm³).	T (°K).	CCl_3-CF_2Cl. $\rho_{l\,calc}$ (g/cm³).	$\rho_{l\,mes}$ (g/cm³).
243.....	1,6852	1,6852	318.....	1,6030	1,6033
248.....	1,6745	1,6744	323.....	1,5935	1,5937
253.....	1,6637	1,6637	328.....	1,5840	1,5841
258.....	1,6529	1,6527	333.....	1,5744	1,5744
263.....	1,6420	1,6417	338.....	1,5647	1,5646
268.....	1,6310	1,6307	343.....	1,5549	1,5547
273.....	1,6198	1,6196	348.....	1,5450	1,5447
278.....	1,6086	1,6084			
283.....	1,5973	1,5971			
288.....	1,5858	1,5858			
293.....	1,5743	1,5748			
298.....	1,5626	1,5635			

leur densité critiques. Cela revient à résoudre par une méthode de moindres carrés un système surabondant d'équations à 10 inconnues (k et α pour l'ensemble des quatre composés et T_c, ρ_c pour chacun) [7] (tableau I).

Les densités sont alors représentées avec une précision de quelques unités sur la quatrième décimale (tableau II). En comparant les températures critiques et les densités critiques que nous avons calculées avec les valeurs

mesurées par d'autres auteurs, nous observons une différence de quelques degrés sur les températures critiques et de quelques unités sur la troisième décimale pour les densités critiques.

Il faut noter que dans cette méthode nous déterminons les deux grandeurs critiques T_c et ρ_c uniquement à partir de la variation thermique de la densité de la phase liquide.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 781.

(2) *Thèse*, Paris, 1946.

(3) *Thermodynamique*, Masson, Paris, 1967, p. 107.

(4) J. G. Aston et T. P. Zolki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 804.

(5) E. G. Locke, W. R. Brode et A. L. Henne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1726.

(6) A. F. Benning et R. C. Mc Harness, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 1939, p. 912.

(7) Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur « CAE 510 » de l'Institut Universitaire de Calcul automatique, 42, avenue de la Libération, à Nancy.

(*Laboratoire Cryogénique*
de la Faculté des Sciences de Nancy,
2, *rue de la Craffe*
et *Laboratoire de Minéralogie*
et Cristallographie,
E. R. A. n° 162 *du C. N. R. S.*,
94, *avenue du Maréchal-de-Lattre-de-Tassigny*,
54-*Nancy*,
Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Détermination des phases initiales pour les structures cristallines non centrosymétriques.* Note (*) de M. **Claude Riche**, transmise par M. Georges Champetier.

La méthode d'addition symbolique de J. Karle et I. L. Karle [1] a permis de résoudre des structures non centrosymétriques pour lesquelles les techniques classiques étaient inefficaces.

Une difficulté importante se rencontre au moment d'attribuer une valeur numérique aux symboles de départ. En effet, parmi les nombreuses hypothèses [320 dans une publication récente [2]] que l'on peut créer en faisant cette attribution, il est souvent difficile de choisir celle qui conduira à la solution de la structure.

Afin de limiter le nombre de ces hypothèses, nous avons cherché à déterminer, *a priori*, la combinaison de phases la plus probable, pour un petit nombre de facteurs de structure.

Nous supposerons, pour simplifier les équations, que les N atomes de la maille élémentaire sont de même nature. L'équation de Sayre s'écrit dans ce cas :

$$E_H = \sqrt{N} \langle E_K . E_{H-K} \rangle_K. \tag{1}$$

Parmi les facteurs de structure normalisés de module élevé, considérons un ensemble $\mathcal{A}$ de n facteurs de structure, caractérisés par les phases inconnues φ_i ($i = 1$ *à* n).

Les phases φ_i de l'ensemble $\mathcal{A}$ sont reliées entre elles par de nombreuses équations du type 1. Pour un E_H quelconque, de module élevé, appartenant ou non à $\mathcal{A}$, on peut trouver p contributions $E_K . E_{H-K}$ à la formule de Sayre; les facteurs de structure du produit $E_K . E_{H-K}$ faisant partie de $\mathcal{A}$.

Nous définirons :

$$E_K . E_{H-K} = |E_K| . |E_{H-K}| \exp(j(\varphi_K + \varphi_{H-K})) = a_i \exp(j\alpha_i) = OM_i \qquad (i = 1 \text{ à } p). \tag{2}$$

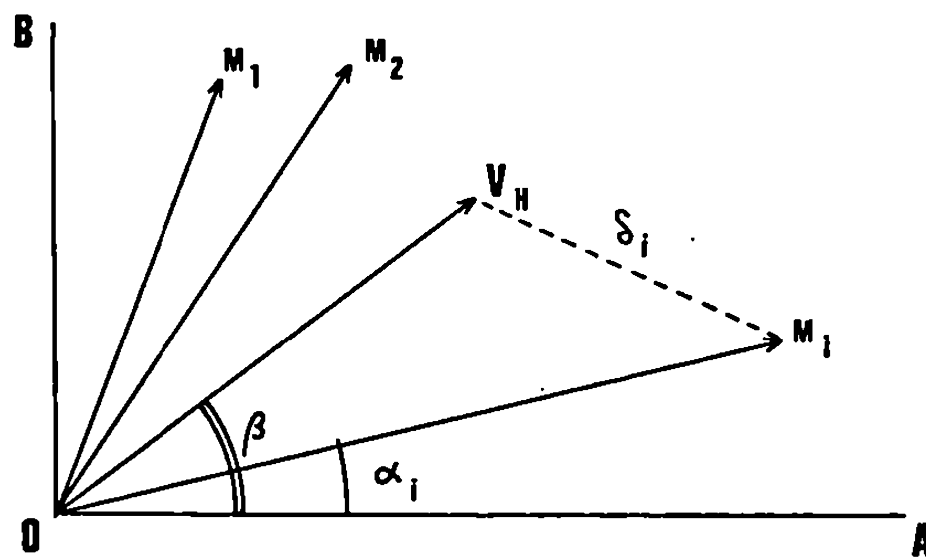
Ce produit sera représenté par le vecteur OM_i sur la figure.

Nous nous proposons de rechercher la combinaison des phases φ_i la plus probable; ce qui revient à déterminer les vecteurs OM_i construits à partir des facteurs de structure de $\mathcal{A}$.

Cochran [3] a montré que les valeurs possibles pour le vecteur E_H sont normalement distribuées autour du point M_i dans le plan complexe, avec une variance $\sigma^2 = \sqrt{N}/2$.

Nous supposerons que les p vecteurs OM_i suivent une loi normale (V_H, σ). Ils ont pour valeur moyenne le vecteur V_H défini par

$$V_H = \frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p} OM_i = \frac{1}{p}\sum_{i=1}^{p} a_i \exp(j\alpha_i). \tag{3}$$



La variance de V_{II} peut être calculée par

$$(4)\qquad \Delta_{\text{II}}^2 = \frac{1}{p}\sum \delta_i^2, \quad \text{avec} \quad \delta_i = |V_{\text{II}} - OM_i| \quad \text{et} \quad \sum = \sum_{i=1}^{p}.$$

En considérant que les δ_i sont indépendants les uns des autres, le rapport $p.\Delta_{\text{II}}^2/\sigma^2$ est distribué suivant une loi de χ^2 à $p-1$ degrés de liberté. Entre deux ensembles de vecteurs OM_i, définissant le même vecteur V_{II}, le plus probable, *a priori*, est celui pour lequel $p.\Delta_{\text{II}}^2/\sigma^2$ est le plus faible.

Si l'on cherche, pour tous les V_{II}, l'ensemble des vecteurs OM_i le plus probable, la méthode du χ^2 minimal nous conduit à minimiser l'expression

$$(5)\qquad S = \sum_{\text{II}} p.\Delta_{\text{II}}^2.$$

En posant $V_{\text{II}} = \rho \exp(j\beta)$ avec

$$(6)\qquad \rho = \frac{1}{p}\sqrt{\left(\sum a_i \sin\alpha_i\right)^2 + \left(\sum a_i \cos\alpha_i\right)^2}$$

et

$$(7)\qquad \text{tg}\,\beta = \frac{\sum a_i \sin\alpha_i}{\sum a_i \cos\alpha_i};$$

compte tenu de

$$\delta_i^2 = \rho^2 + a_i^2 - 2\rho a_i \cos(\beta - \alpha_i),$$

on peut montrer que

$$(8)\qquad \sum \delta_i^2 = \sum a_i^2 - \frac{1}{p}\sum\sum a_i a_j \cos(\alpha_i - \alpha_j).$$

En introduisant les relations (6), (7) et (8) dans (5), l'expression à minimiser prend la forme

$$S = \sum_{\text{II}}\sum a_i^2 - \sum_{\text{II}}\frac{1}{p}\sum\sum a_i a_j \cos(\alpha_i - \alpha_j).$$

S étant toujours positif, on en conclut que la combinaison des phases φ_i la plus probable est celle qui rend maximale la fonction

$$(9) \qquad F(\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n) = \sum_{\text{II}} \frac{1}{p} \sum \sum a_i a_j \cos(\alpha_i - \alpha_j).$$

Ainsi exprimée, cette fonction est facile à programmer. Nous avons appliqué cette méthode à la détermination de la valeur numérique des symboles d'une structure connue : le produit de photolyse, résolue par addition symbolique par Karle, Karle et Estlin (4). La fonction des phases a été utilisée pour la résolution, par la méthode d'addition symbolique, de deux structures : celles de la phyllochrysine (5) et du collybolide (6). Dans les trois cas, l'un des deux premiers maximums de la fonction des phases correspond à la solution recherchée.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) J. Karle et I. L. Karle, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.
(2) M. G. B. Drew, D. H. Templeton et A. Zalkin, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 261.
(3) W. Cochran, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 473.
(4) I. L. Karle, J. Karle et J. A. Estlin, *Acta Cryst.*, 23, 1967, p. 494.
(5) C. Riche, Travaux à paraître.
(6) C. Pascard-Billy, Communication personnelle.

(*Laboratoire de Cristallochimic,*
C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage du soufre dans le molybdène par activation dans les neutrons thermiques.* Note (*) de M. **Michel Fedoroff**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après irradiation dans les neutrons thermiques, le molybdène est dissous par tranches successives. Dans chaque tranche la radioactivité en ^{35}S est mesurée, après avoir séparé le soufre par échange d'ions et précipitation. Pour des échantillons de molybdène dont la surface est fortement contaminée en chlore, nous avons décelé un gradient de concentration en ^{35}S jusqu'à des profondeurs supérieures à 70 µm. Cette pénétration est cependant inférieure à celle décelée auparavant dans le cas du nickel, du fer, du cuivre et du zirconium.

Le dosage du soufre peut être effectué par irradiation dans les neutrons thermiques [(1), (2), (3)], dans les neutrons rapides (4) ou dans les particules chargées [(5), (6), (7)]. De nombreuses recherches ont été effectuées sur le dosage du soufre par la réaction (n, γ). Les résultats obtenus montrent que les échantillons de plusieurs métaux sont contaminés en ^{35}S sur une profondeur importante (8). Dans le cas du cuivre un gradient de concentration de ^{35}S est décelable jusqu'à 200 µm de profondeur, après irradiation dans les neutrons thermiques. Dans le fer et le nickel cette contamination est encore plus profonde (plus de 1 mm). Le soufre pénètre aussi en profondeur dans le zirconium. Par contre, ce phénomène de contamination profonde n'a pas été constaté dans le cas de l'aluminium et du magnésium.

Les radioisotopes ^{35}S sont probablement produits par la réaction $^{35}Cl(n, p)^{35}S$ dont la section efficace est importante même dans un flux de neutrons thermiques. Ainsi 1 µg de chlore produit une radioactivité en ^{35}S correspondant à une teneur apparente en soufre de 50 µg. Les expériences ont montré que la contamination en chlore de la surface des échantillons était toujours décelable et de l'ordre du microgramme par centimètre carré. Plus la concentration en chlore est grande à la surface des échantillons, plus la contamination profonde en ^{35}S est importante.

Nous nous sommes proposé d'étudier ce problème dans le cas du molybdène. Le radioisotope ^{35}S étant un émetteur β^- pur, sa radioactivité doit être mesurée après une purification radiochimique très poussée. Les séparations chimiques de ^{35}S que nous décrivons ont été mises au point à l'aide de traceurs radioactifs.

Un échantillon de molybdène de 500 à 800 mg est irradié pendant sept jours dans un réacteur nucléaire dont le flux de neutrons comporte une forte proportion de neutrons thermiques. Dans le même tube d'irradiation nous plaçons une masse connue de sulfate de potassium servant

d'étalon. Après au moins 15 jours de décroissance, nous dissolvons l'échantillon par tranches successives en l'attaquant par de l'eau régale contenant 5 mg de soufre entraîneur. L'épaisseur de métal dissous est déterminée par pesée et comparée à la mesure des dimensions de l'échantillon au palmer. Après chaque dissolution le métal est traité par un bain chaud de décontaminant basique « RBS 25 », puis lavé à l'eau.

La solution contenant une tranche dissoute de molybdène ne dépassant pas 500 mg est concentrée à quelques centimètres cubes en présence d'un excès d'acide chlorhydrique. Après addition de 5 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré, la solution est introduite sur une colonne de résine « Dowex » 1 X 8, 200/400 mesh, de 6 mm de diamètre et de 20 cm de hauteur, à un débit de 1 cm^3/mn. Le soufre ne se fixe pas sur la résine. Son élution est achevée par 15 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. Le molybdène, le technétium, le tantale, le fer, le cobalt, etc. restent fixés sur la résine.

La solution précédente est concentrée à quelques centimètres cubes après addition de 2 mg de fer entraîneur; la solution est diluée à 20 cm^3 et l'hydroxyde de fer est précipité par l'ammoniaque. Cet hydroxyde entraîne le chrome et le phosphore. Pour assurer une bonne purification, les hydroxydes sont précipités trois fois après addition de fer entraîneur. Le soufre est ensuite précipité à chaud par le chlorure de baryum, la solution étant à une concentration égale à 1 N environ en HCl. Une précipitation de sulfate de baryum est aussi effectuée sur une partie aliquote de l'étalon après addition de 5 mg de soufre entraîneur.

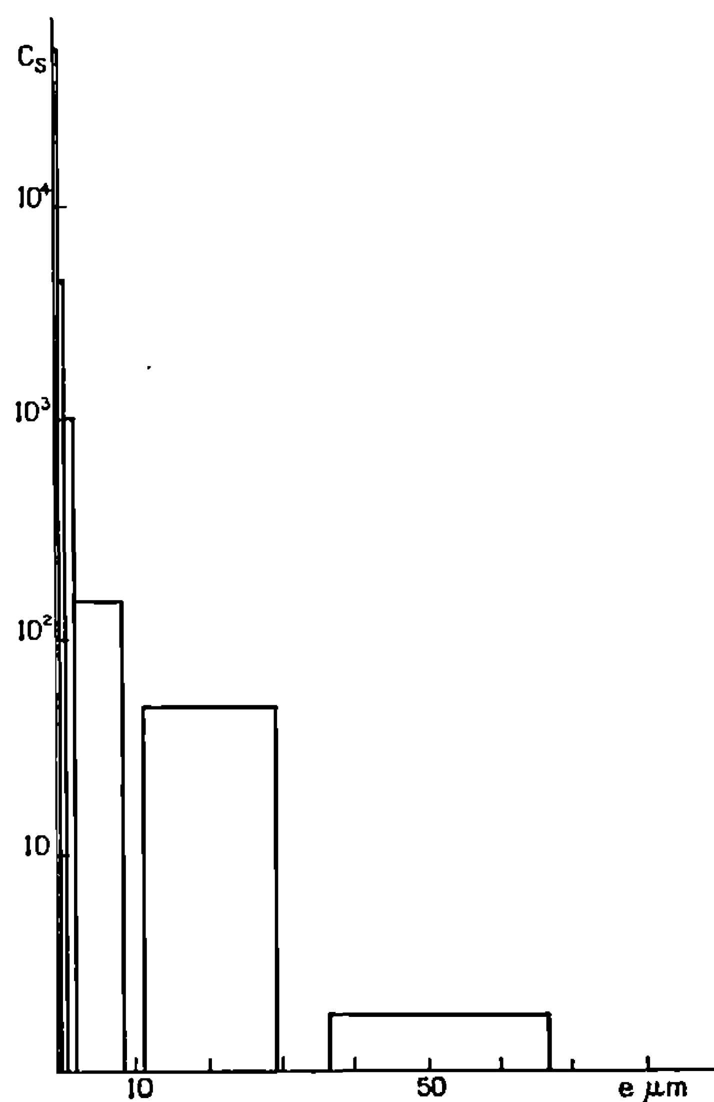
La radioactivité du précipité de sulfate de baryum est mesurée après séchage à l'étuve à l'aide d'un compteur Geiger, à fenêtre mince en « mylar ». Nous avons utilisé un compteur à circulation de gaz (hélium à 0,5 % d'isobutane) à bas bruit de fond (1 impulsion/mn). La pureté radiochimique de ^{35}S est contrôlée en interposant des écrans de papier entre le précipité et la fenêtre du compteur. Pour du ^{35}S pur la variation du logarithme de la radioactivité en fonction du nombre d'écrans de papier est linéaire avec une pente caractéristique.

Une fraction de la radioactivité est absorbée par le précipité. Le pourcentage d'autoabsorption est déterminé d'après la courbe expérimentale qui a été établie par M. Cuypers ([3]). La radioactivité de tous les précipités est ramenée à la valeur correspondant à exactement 5 mg d'entraîneur.

Dans une première série d'essais les échantillons de molybdène ont été décapés avant l'irradiation dans une solution contenant 10 cm^3 de H_2SO_4 concentré, 2 cm^3 de HNO_3 concentré et 10 cm^3 d'eau. Nous avons déterminé la teneur apparente en soufre dans les tranches successives du métal. Dans une couche superficielle de 5 à 10 μm d'épaisseur, nous avons relevé des teneurs apparentes de 1 à 5.10^3 μg/g. Au-delà de 100 μm d'épaisseur, la teneur apparente est de 0,08 à 0,1 μg/g pour les échantillons analysés.

Dans les tranches intermédiaires, comprises entre 10 et 100 μm, il n'est possible que de donner une limite supérieure de la concentration apparente, car la masse de métal dissous est trop faible. Cette limite varie entre 0,3 et 0,6 μg/g.

Sur du molybdène de même provenance que précédemment, nous avons étudié l'influence d'un décapage à l'eau régale avant l'irradiation. La figure donne la distribution de ^{35}S dans un échantillon. La concentration en ^{35}S



Concentration apparente en soufre C_S en fonction de l'épaisseur *e* dissoute pour un échantillon de molybdène décapé à l'eau régale puis irradié pendant 7 jours dans un flux de neutrons thermiques de $3.10^{12}\ cm^{-2}.s^{-1}$.

dans les tranches superficielles et la contamination interne sont plus élevées que dans le cas précédent.

En ce qui concerne l'importance de la contamination interne en ^{35}S, le molybène se place entre l'aluminium et le magnésium d'une part et le fer, le nickel, le cuivre et le zirconium d'autre part. Une contamination interne se produit, lorsque la surface a été contaminée en chlore. Par contre, en décapant le molybdène par un mélange sulfurique-nitrique avant irradiation et en enlevant une tranche superficielle de 100 μm d'épaisseur après irradiation, nous avons pu déterminer une limite supérieure de la concentration en soufre égale à 0,082 μg/g pour un échantillon de pureté commerciale. Cette valeur permet aussi d'affirmer que la

concentration en chlore à l'intérieur de cet échantillon est inférieure à 0,002 μg/g.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) G. J. ATCHISON et W. H. BEAMER, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1812.
(2) PH. ALBERT, *Pure and Appl. Chem.*, 1, 1960, p. 111.
(3) M. CUYPERS, *Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 509.
(4) J. GAITTET, *Ann. Chim.*, 1960, p. 1219.
(5) P. SÜE et PH. ALBERT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2461.
(6) G. T. SEABORG et J. J. LIVINGOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1784.
(7) J. L. DEBRUN et PH. ALBERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, n° 3, p. 1017.
(8) PH. ALBERT, J. BLOURI, CH. CLEYRERGUE, N. DESCHAMPS et J. LE HÉRICY, *J. Radioanal. Chem.*, 1, 1968, p. 297, 389 et 431.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique
du C.N.R.S.,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Antimoniates de cadmium et de plomb. Étude de quelques substitutions.* Note (*) de MM. **Jean-Yves Moisan**, **Jean Pannetier** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés $Cd_2Sb_2O_7$ et $Pb_2Sb_2O_7$ ont été préparés par réaction des mélanges $CdO-CdSb_2O_6$ et $PbO-PbSb_2O_6$, en tubes scellés d'or. $Cd_2Sb_2O_7$ cristallise dans le système cubique, type pyrochlore; $Pb_2Sb_2O_7$ présente une déformation de type rhomboédrique. Les solutions solides $Cd_2Sb_{2-2x}M^{IV}_{2x}O_{7-2x}F_{2x}$ (M^{IV} = Ti, Zr, Hf, Sn, Ge) ont été étudiées.

L'existence de composés de type $A_2Sb_2O_7$ a été signalée [(1), (2)]. Leurs structures cristallographiques sont, soit cubique à faces centrées de type pyrochlore, soit orthorhombique de type wébérite. Nous avons entrepris l'étude des pyroantimoniates de Cd et Pb et des substitutions du type $A_2Sb_{2-2x}M^{IV}_{2x}O_{7-2x}F_{2x}$ avec M^{IV} = Ti, Zr, Hf, Sn et Ge.

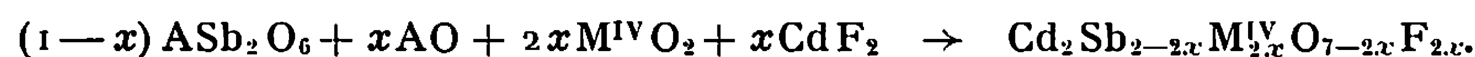
1. Méthode de préparation. — Tous ces composés ont été préparés en utilisant ASb_2O_6 comme point de départ. D'après Magneli (3), $CdSb_2O_6$ et $PbSb_2O_6$ cristallisent dans le système hexagonal, $PbSb_2O_6$ étant la structure type. Les composés ASb_2O_6 sont préparés par oxydation à l'air, à 900°C, d'un mélange $AO + Sb_2O_3$.

Nous utilisons alors les réactions suivantes :



$$ASb_2O_6 + AO \rightarrow A_2Sb_2O_7.$$

Les réactions de substitution s'effectuent suivant le schéma :



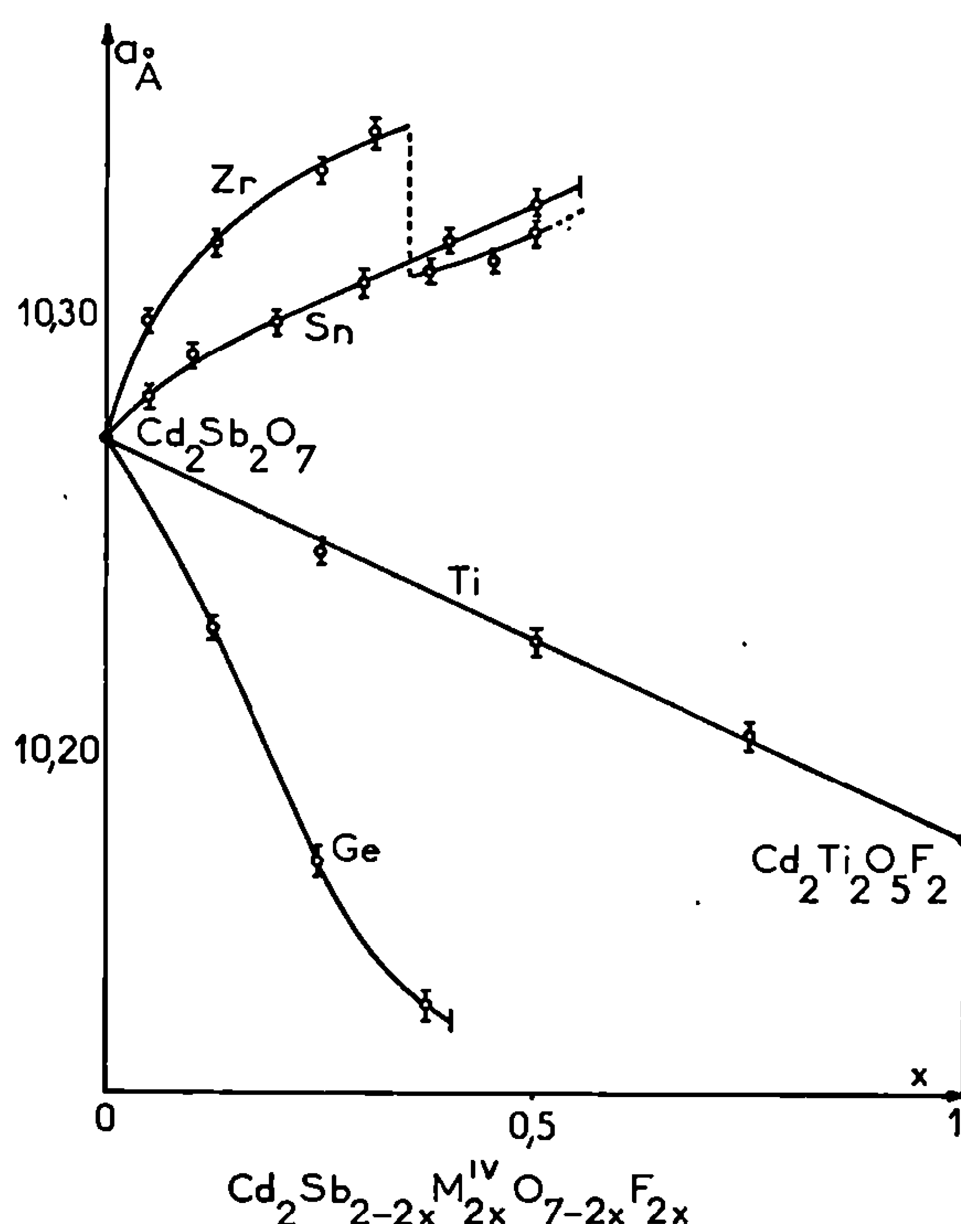
$$(1-x)\,ASb_2O_6 + xAO + 2xM^{IV}O_2 + xCdF_2 \rightarrow Cd_2Sb_{2-2x}M^{IV}_{2x}O_{7-2x}F_{2x}.$$

Les synthèses sont réalisées à 950-1000°, pendant 24 h, en tubes d'or scellés. Les composés sont isolés après trempe à l'air. Seules sont retenues les préparations où les tubes n'ont pas changé de poids pendant la réaction.

2. Résultats. — Les composés ont au microscope un aspect vitreux caractéristique. Ils sont généralement blancs ou légèrement colorés suivant le cation de substitution.

$Cd_2Sb_2O_7$ a toujours été obtenu sous sa variété cristalline de type pyrochlore contrairement à Bystrom (2) qui l'obtient sous forme wébérite. Le paramètre de la maille cubique est de 10,270 ± 0,002 Å. Il est nécessaire, pour stabiliser l'antimoine au degré V, d'utiliser $CdSb_2O_6$ comme produit de départ. Des préparations utilisant des mélanges $Sb_2O_3 + 2\,CdO$ chauffés à l'air nous ont toujours donné la variété pyrochlore avec un paramètre légèrement plus élevé dû sans doute à une légère non-stœchiométrie entraînant l'apparition d'ions Sb^{III}. Aucune des raies de diffraction X caractéristiques de la structure wébérite avec les paramètres indiqués par Bystrom n'a pu être observée.

L'antimoniate de plomb $Pb_2Sb_2O_7$ dérive de la structure pyrochlore; la maille est rhomboédrique avec $a = 10{,}64 \pm 0{,}01$ et $\alpha = 87{,}85 \pm 0^{\circ}{,}05$. Il est isotype de $Pb_2Nb_2O_7$ ([4]) et $Pb_2Ta_2O_7$ ([5]). Nos résultats diffèrent de ceux de Bystrom et Baccaredda qui ont préparé ce composé par réaction de $Sb_2O_3 + PbO$ à l'air et le décrivent comme pyrochlore cubique. Nous pensons que le composé obtenu est en fait une pyrochlore cubique déficitaire analogue au composé $Pb_{2-x}Nb_2O_{7-x}$ ([4]).



Il est remarquable de constater que la série $Cd_2M_2O_7$ (M = Nb, Ta, Sb) correspond à des combinaisons dont la structure est parfaitement cubique alors que dans la série $Pb_2M_2O_7$ la maille subit une déformation rhomboédrique. Si l'on se réfère à la nouvelle description de la structure pyrochlore donnée par deux d'entre nous ([6]), on constate que Cd^{2+} est le cation idéal pour les sites 16 *d*, étant donné les possibilités de recouvrement avec l'oxygène après hybridation *sp*. Il n'en est pas de même pour Pb^{2+} dont les électrons s^2 augmentent le rayon ionique et provoquent un déplacement le long de l'axe Λ_3 du sous-réseau $[Pb_2O]$ par rapport au réseau $[M_2O_6]$ entraînant une déformation rhomboédrique.

3. Substitutions. — Les substitutions de type $Cd_2Sb_{2-2x}M^{IV}_{2x}O_{7-2x}F_{2x}$ se traduisent par une variation du paramètre de la maille pyrochlore représentée sur la figure. On remarque :

— pour $M^{IV} = Ti$, la solution solide est continue et la variation du paramètre est linéaire jusqu'à $Cd_2Ti_2O_5F_2$ qui est pyrochlore ([7]);

— pour $M^{IV} = Sn$ ou Ge, la solution solide est continue jusqu'à $x = 0,55$ ($M^{IV} = Sn$) et $x = 0,40$ ($M^{IV} = Ge$);

— pour $M^{IV} = Zr$, l'évolution du paramètre présente une discontinuité, la structure restant pyrochlore jusqu'à $x \simeq 0,60$. Nous étudions l'évolution du paramètre de position x de la maille pyrochlore en vue de l'explication de ce phénomène. Nous pensons que la discontinuité observée est due à une déformation brusque du polyèdre de coordination du cation de type B qui est un octaèdre déformé.

D'autre part, le composé Cd_2SbHfO_6F a été synthétisé. Il est aussi de structure pyrochlore ($a = 10,339 \pm 0,002$ Å). Il est à noter que pour $M^{IV} = Zr$ ou Hf, nous n'avons jamais observé de déformation de type rhomboédrique ou autre, à l'inverse de ce qui a été observé pour $Cd_2(Nb, Ta)(Zr, Hf)O_6F$ (8).

Une étude cristallographique plus poussée est actuellement en cours, en particulier pour déterminer l'évolution du paramètre de position x dans ces solutions solides.

(*) Séance du 29 juin 1970.

(1) M. Baccaredda et G. Natta, *Z. Kristallogr.*, A, 89, 1933, p. 271.
(2) A. Bystrom, *Arkiv. Kemi Min. Geol.*, 18 A, n° 21, 1944.
(3) A. Magneli, *Arkiv. Kemi Min. Geol.*, 15, B, n° 3, 1941.
(4) W. R. Cook et H. Jaffe, *Phys. Rev.*, 89, (6), 1953, p. 1297-1298.
(5) Kemmler-Sack et W. Rudorff, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 344, 1966, p. 23.
(6) J. Pannetier et J. Lucas, *Material Research Bulletin* (à paraître).
(7) D. Laguitton et J. Lucas, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 228.
(8) D. Laguitton et J. Lucas, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 105.

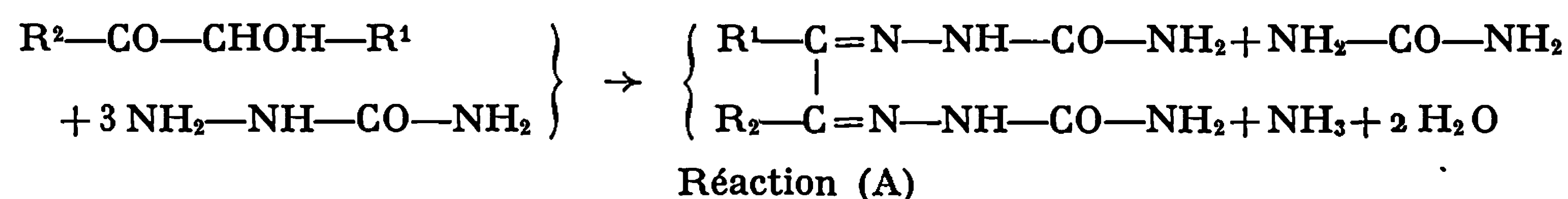
*(Faculté des Sciences
de Rennes,
Laboratoire de Chimie minérale D,
Équipe associée au C.N.R.S.,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes,
Ille-et-Vilaine.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de formation de disemicarbazones par action du chlorure de semicarbazonium sur certaines acyloïnes* $R^1-CO-CHOH-R^2$. *Influence des radicaux* R^1 *et* R^2. Note (*) de

Mme **Danièle Fleury** et M. **Maurice-Bernard Fleury**, présentée par M. Georges Champetier.

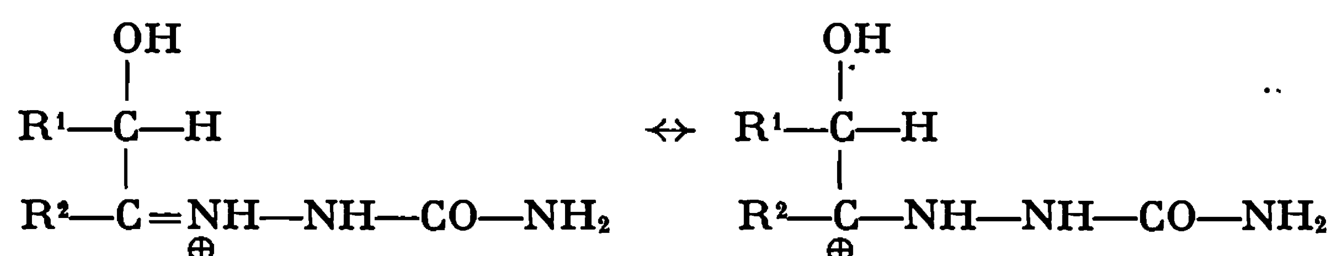
Dans une Note précédente (1), un transfert électronique concerté générateur d'urée a été décrit. L'étape antécédente, dont l'étude constitue l'objet de cette Note, consiste en une tautomérie imino-èneamine qui est déterminante et conditionnée par la nature des radicaux R^1 et R^2.

1. Cas de $R^1 = COOH$ et de $R^2 = COOH$. — Deux faits essentiels ont été établis dans la Note précédente : la réaction (A), génératrice d'urée et de disemicarbazone, dont le bilan s'écrit :

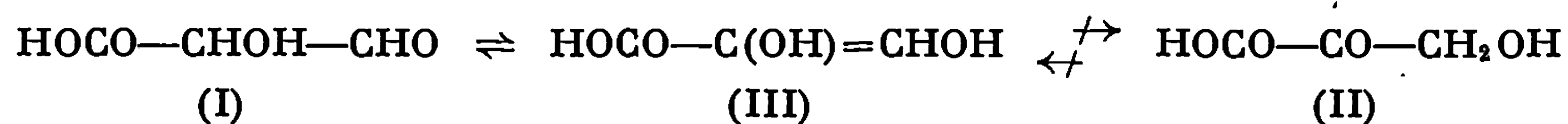


n'intervient qu'en milieu acide (à pH < 4,0) et n'est aisée que pour $R^1 = COOH$; par contre, si $R^2 = COOH$ elle ne se produit plus.

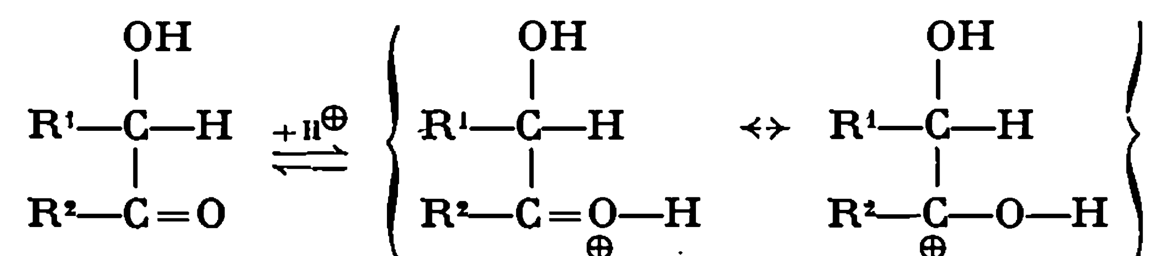
La première donnée expérimentale semble indiquer que la tautométrie imino-èneamine, comme l'ènediolisation, est catalysée par les protons, l'étape initiale consistant en la formation d'un cation immonium :



Ainsi, la formation du carbocation doit être très défavorisée dans le cas ou R^2 est un carboxyle, puisque ce groupement exerce un effet attracteur. Cette influence justifierait la deuxième donnée expérimentale : la réaction (A) n'est pas observée dans le cas des semicarbazones d'acides α-cétoniques : $R^1-CHOH-C(=N-NH-CO-NH_2)-COOH$. Ce résultat peut être rapproché de celui observé par l'un de nous (2), concernant l'équilibre cétol-ènediol des aci-réductones suivantes :

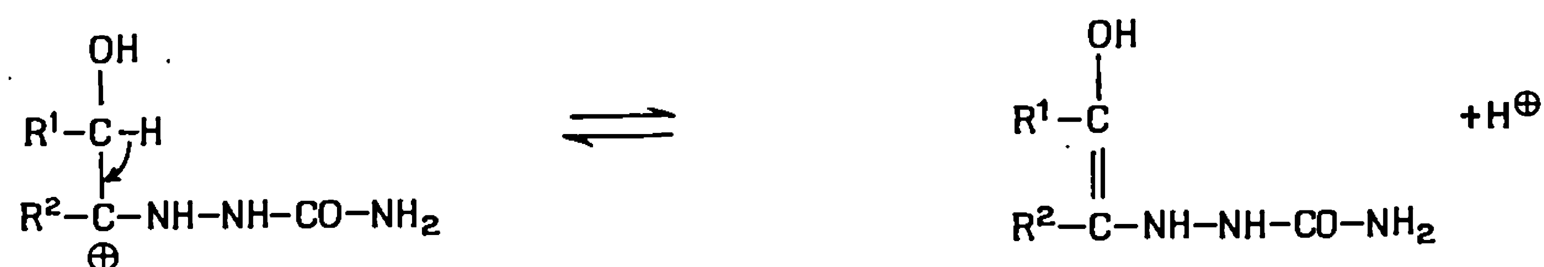


La tautométrie cétol-ènediol est également catalysée par les acides, l'étape initiale étant encore une fixation de proton :

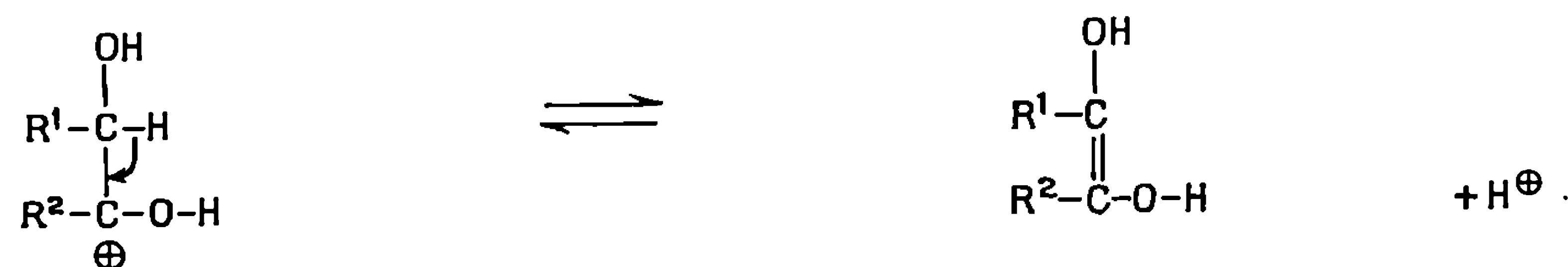


Comme dans le cas de la tautométrie imino-èneamine ([3]), la formation du carbocation est défavorisée dans le cas où R^2 est un carboxyle. On peut ainsi expliquer que l'acide hydroxypyruvique (II) ne soit pas en équilibre avec l'acide dihydroxyacrylique (III), alors que le semialdéhyde tartronique (I) l'est.

Par contre, les deuxièmes étapes de ces réactions de tautométrie doivent être favorisées si R^1 est un carboxyle. En effet, l'hydrogène porté par le carbone en α du carboxyle doit être plus « acide » du fait de l'effet attracteur de ce carboxyle. On aurait facilement :



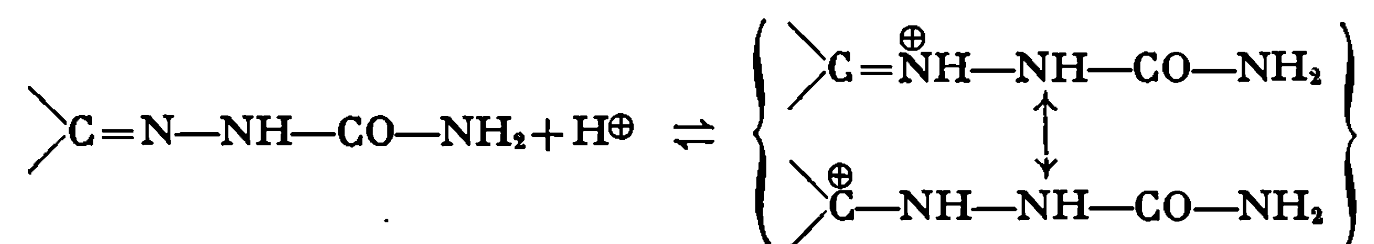
ainsi que :



2. Cas de $R^1 = R^2 =$ COOH. — C'est avec la semicarbazone de l'acide oxaloglycolique (IV) que fut observée pour la première fois la réaction (A). Dans ce cas, la réaction de tautométrie imino-èneamine est d'ordre 1, par rapport à la semicarbazone de (IV), la valeur de k étant maximale à pH 2,4 ([4]).

Il semble que cette évolution puisse être interprétée ainsi : une élévation de pH exerce deux effets contraires :

— d'une part, elle déplace dans le sens ← l'équilibre de formation du cation immonium :



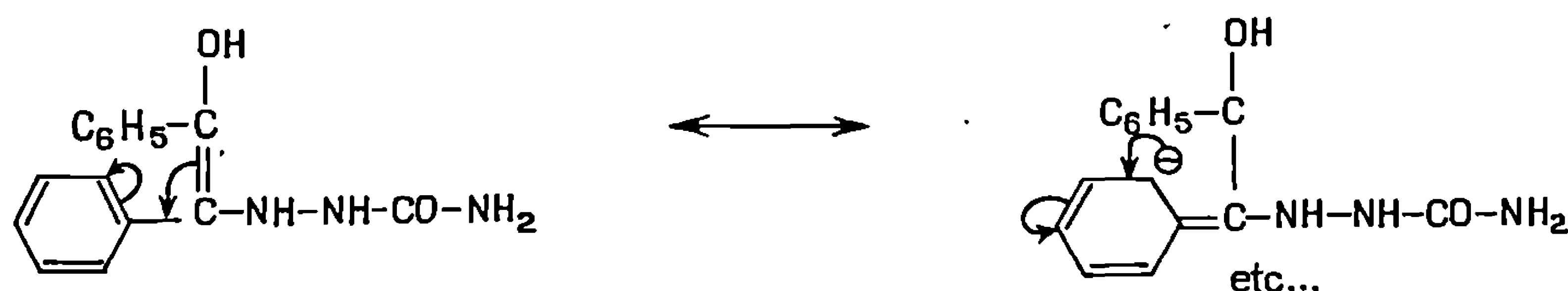
ce qui exerce un effet défavorable à la tautomérie imino-èneamine; ainsi la réaction devient inexistante à partir de pH 4,0;

— d'autre part, elle déplace dans le sens → l'équilibre d'ionisation du carboxylé R^2, ce qui est favorable à la tautomérie imino-èneamine; en effet, l'ion carboxylate exerce un effet attracteur moindre que le carboxyle et, de ce fait, contrarie moins la formation du cation immonium.

La superposition de ces deux effets opposés peut justifier la croissance jusqu'à pH 4,0 suivie d'une diminution pour les valeurs de k portées en fonction du pH (1).

Dans le cas de la semicarbazone de (IV), le rendement de la réaction (A) est de 100 %, un rendement aussi élevé est obtenu si $R^1 = R^2 = C_6H_5$.

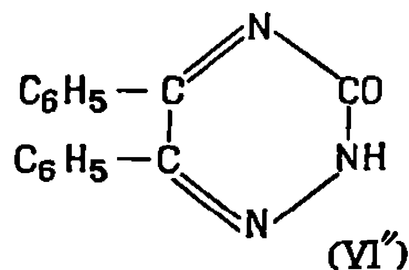
3. Cas de $R^1 = R^2 = C_6H_5$. — Le cation immonium et l'èneamine correspondants à la semicarbazone de la benzoïne : C_6H_5—CO—CHOH—C_6H_5 (V) doivent être stabilisés par résonance (3) :

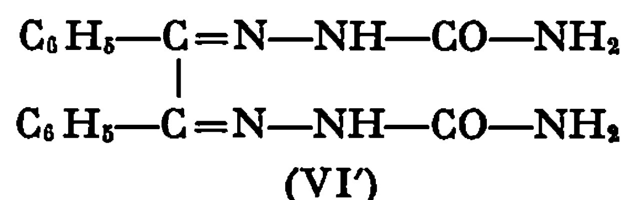


On trouve que le rendement de la réaction A est encore de 100 %. Mais il existe par rapport au cas de la semicarbazone de (IV) deux différences :

1° La réaction est beaucoup plus laborieuse : elle se produit dans un mélange hydroalcoolique à reflux.

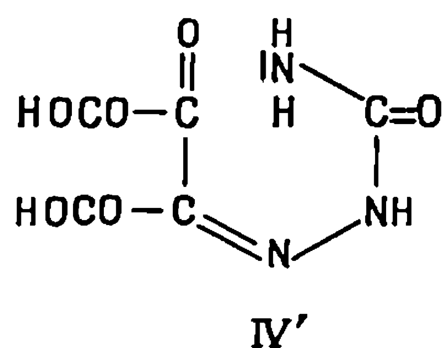
2° Même en présence d'un excès de semicarbazide le produit principal de la réaction n'est pas la disemicarbazone du benzile φ—CO—CO—φ (VI) mais la diphényloxytriazine, dont on obtient 80 % [(4), (5)] :



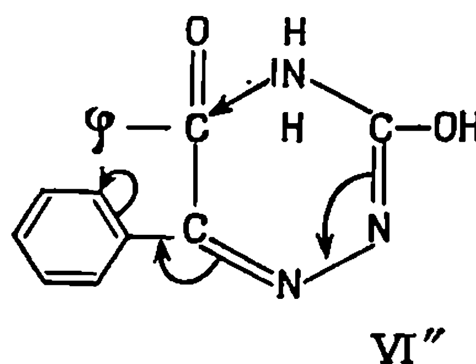


Pour expliquer ce résultat, on peut faire les hypothèses suivantes : dans le cas de (IV') (6), le NH_2 terminal de la semicarbazone n'est pas un bon réactif nucléophile parce qu'il appartient à une fonction amide; il est donc incapable d'attaquer le carbonyle. Au contraire, dans le cas de (VI''), la

forme énol de la semicarbazone est susceptible d'être stabilisée par résonance sur le noyau benzénique :



IV′



VI″

ce qui rendrait le NH_2 terminal meilleur nucléophile, donc susceptible d'attaquer le carbonyle pour engendrer le cycle oxytriazine.

4. Conclusion. — Dans tous les cas suivants, la réaction (A) intervient encore, mais avec un rendement moindre (< 35 %) et une vitesse faible, ($t_{1/2} \simeq 30$ h à pH 3,0 et à 60°C); $R^1 = R^2 = H$: aldéhyde glycolique; $R^1 = CH_2OH$, $R^2 = H$: aldéhyde glycérique; $R^1 = H$, $R^2 = CH_2OH$: dihydroxyacétone; $R^1 = H$ et $R^2 = CH_3$: acétol.

En comparant les différents cas présentés, il semble que la stabilisation de l'èneamine intermédiaire conditionne thermodynamiquement la réaction (A), donc son rendement.

De son côté « l'acidité » de l'hydrogène impliqué dans la deuxième étape de la tautométrie imino-èneamine déterminerait cinétiquement la réaction.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) D. Fleury et M. B. Fleury, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1998.
(2) M. B. Fleury, *Ann. Chim.* Paris, 1, 1966, p. 61.
(3) H. Ahlbrecht, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 4421.
(4) H. Biltz, *Annalen*, 339, 1905, p. 243.
(5) J. V. Hopper, *J. Chem. Soc.* (London), 42, 1928, p. 4421.

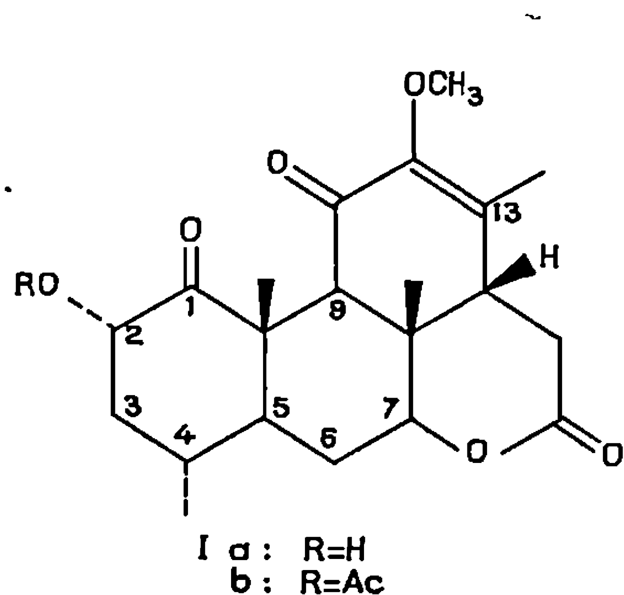
(6) Dans cette Note, les semicarbazones sont désignés par le même chiffre que l'acyloïne correspondante affectée de l'exposant.

(*Laboratoire de Chimie IV*
de la Faculté des Sciences de Paris,
Bât. F, 9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e
et *Laboratoire de Chimie générale*
de la Faculté des Sciences
de Rouen,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.)

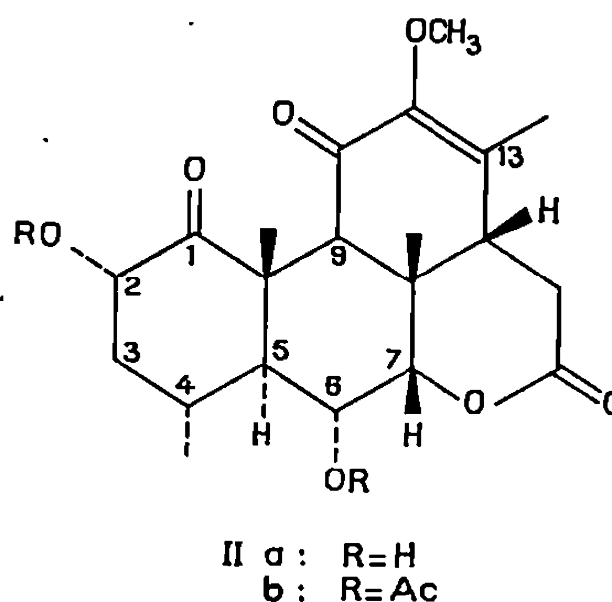
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des constituants amers du* Soulamea Pancheri (*Simarubacées*). Note (*) de M. **Bernard Viala** et Mme **Judith Polonsky**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Isolement à partir des écorces et des tiges de *Soulamea Pancheri* (Simarubacées) de deux constituants amers auxquels les structures (I *a*) et (II *a*) sont attribuées. Le composé (I *a*) s'est révélé identique à la picrasine B, le second est l'hydroxy-6 picrasine B.

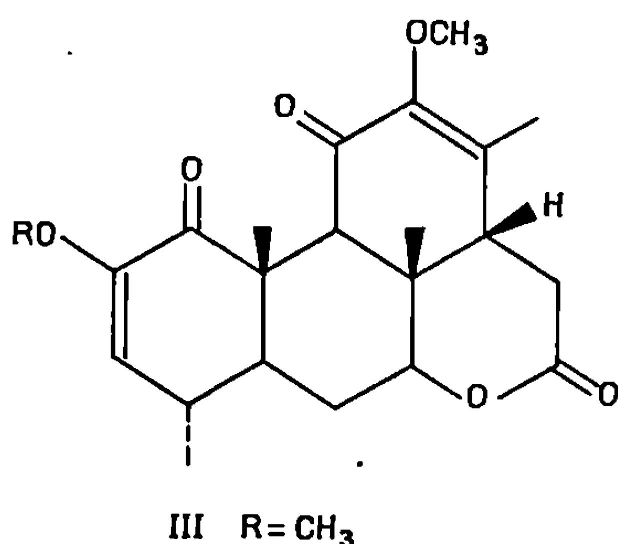
Soulamea Pancheri [1] est un arbuste de la famille des Simarubacées poussant en Nouvelle-Calédonie. Disposant d'un lot d'écorces et de tiges de cet arbuste, nous avons entrepris l'étude de leurs constituants amers qui, jusqu'à présent, n'ont fait l'objet d'aucun travail chimique.



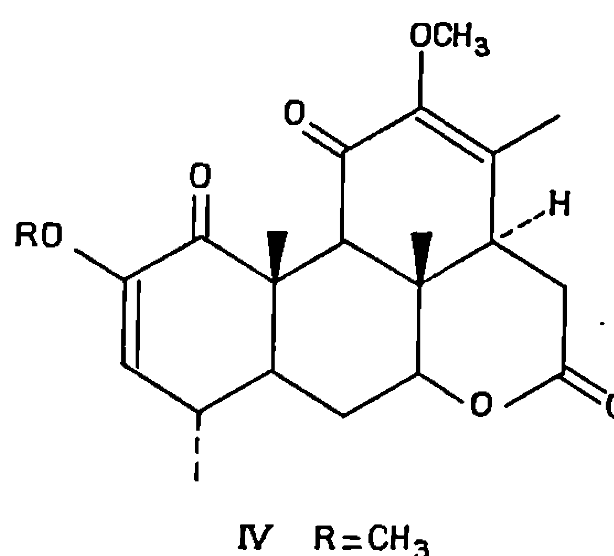
I a : R=H
b : R=Ac



II a : R=H
b : R=Ac



III R=CH3



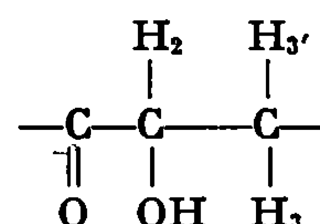
IV R=CH3

Dans cette Note, nous décrivons l'isolement de deux quassinoïdes [2] et les résultats qui permettent de leur attribuer les structures (I *a*) et (II *a*).

Les écorces et tiges (495 g), finement broyées et dégraissées par l'éther de pétrole, sont extraites à plusieurs reprises par l'eau bouillante. Les extraits aqueux, concentrés sous pression réduite, sont épuisés en continu par le chloroforme. La chromatographie de l'extrait chloroformique (2,4 g) sur acide silicique permet d'isoler deux composés cristallisés que nous désignons, selon leur R_f décroissant, par les lettres A et B.

Le *composé A*, F 253-256°, $[\alpha]_{578} + 16°,4$ ($CHCl_3$) a pour formule brute $C_{21}H_{28}O_6$ [pic moléculaire (M^+) à *m/e* 376].

Les spectres infrarouge, ultraviolet et de RMN ([3]) montrent que des six oxygènes du composé A, deux sont engagés dans une δ-lactone (ν_{max} 1735 cm^{-1}), un dans une cétone sur un cycle d'au moins six chaînons (ν_{max} 1715 cm^{-1}), un dans une cétone α, β insaturée (ν_{max} 1685 et 1640 cm^{-1}; λ_{max} 254 nm; ε = 10500), un dans un méthoxyle [singulet (3 H) à 218 Hz] et un dans un hydroxyle (ν_{max} 3 490 cm^{-1}). L'acétylation (anhydride acétique/pyridine) du composé A conduit au monoacétate (I *b*), $C_{23}H_{30}O_7$ (M^+ à *m/e* 418) [absence de bande OH dans le spectre infrarouge et présence d'un singulet (3 H) à 126 Hz dans celui de RMN]. L'hydroxyle présent dans le composé A est secondaire. En effet, l'octuplet (1 H) centré à 290 Hz dans son spectre de RMN, se simplifiant en un quadruplet (*fig.* 1) par deutériation et qui se trouve déplacé vers des champs plus faibles dans le spectre de l'acétate, peut être attribué au proton —C<u>H</u>OH—. L'allure, le déplacement chimique et les constantes de couplage de ces signaux montrent que l'hydroxyle secondaire se trouve en α d'un carbonyle et en α d'un méthylène



et qu'il est équatorial (*voir* tableau).

TABLEAU.

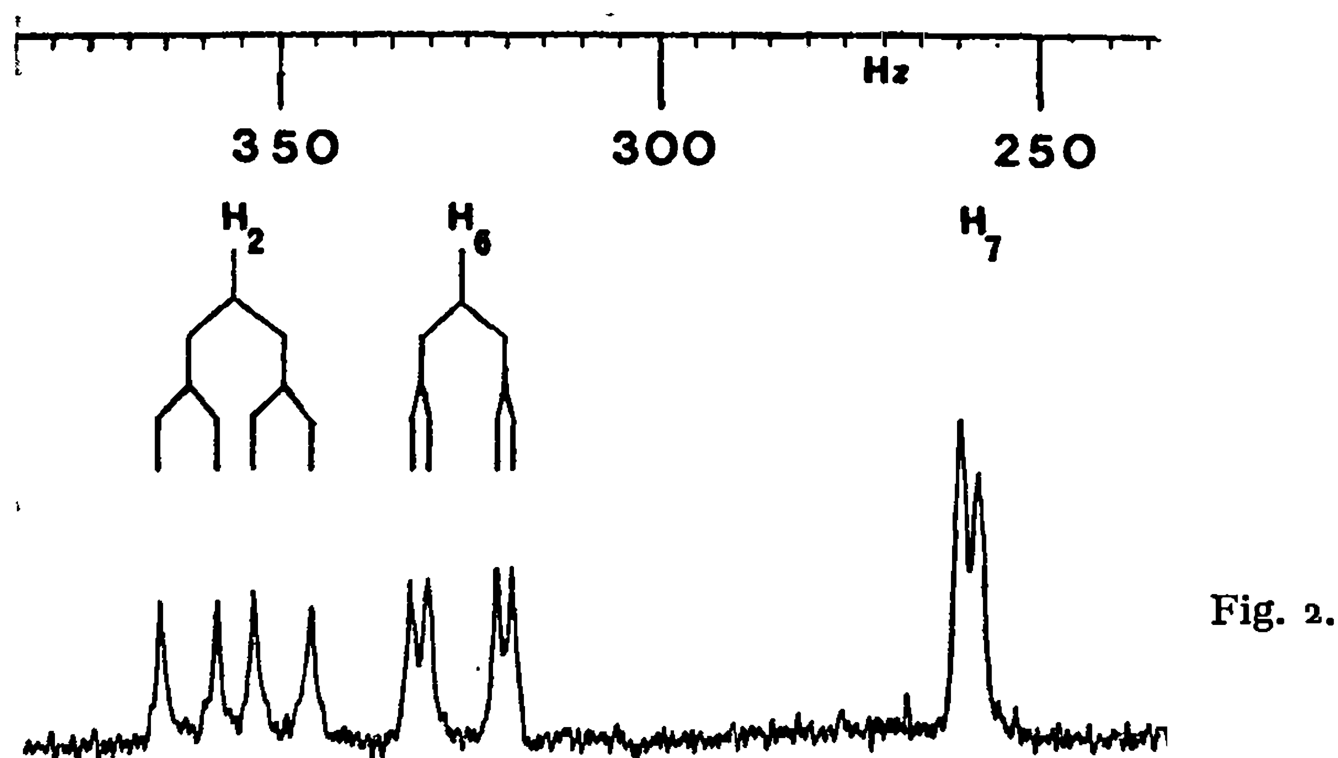
Déplacements chimiques (Hz) *et constantes de couplages* (c/s) *des protons des composés* (I *a*), (I *b*) *et* (II *b*).

Substances.	H_2.	H_6.	H_7.	H_9.	Groupes méthyle. $C_{(4)}$.	$C_{(8)}$.	$C_{(10)}$.	$C_{(13)}$.	OCH_3
Composé (I *a*)	q; 291	–	258	195	54,6	87	72	114	219
	$J_{2,3} = 11,5$	–	t	s	d	s	s	s	s
	$J_{2,3'} = 7$	–	J = 3		J = 6				
Acétate (I *b*)	q; 351	–	258	195	57	90,6	72	114	219
	$J_{2,3} = 11,5$	–	t	s	d	s	s	s	s
	$J_{2,3'} = 7$	–	J = 3		J = 6				
Diacétate (II *b*)	q; 354	q; 326	259	201	66	99	81	114	219
	$J_{2,3} = 11,5$	$J_{6,7} = 2,5$	d	s	d	s	s	s	s
	$J_{2,3'} = 7$	$J_{6,5} = 11,5$	J = 2,5		J = 6				

Abréviations : s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet.

Le spectre de RMN du composé A présente de grandes analogies avec ceux des autres quassinoïdes en C_{20} et plus particulièrement avec celui de la quassine (III) ([4]). Il révèle, en effet, le triplet caractéristique du proton H_7 vers 258 Hz (*fig.* 1) et montre la présence d'un méthyle vinylique, d'un méthyle secondaire et de deux méthyles tertiaires (tableau).

L'ensemble de ces résultats suggère la structure (I *a*) pour le composé A, ce qui a été confirmé par les réactions suivantes : l'oxydation du composé A, en solution dans l'acide acétique, par l'oxyde de bismuth, suivie de méthylation par le diazométhane, conduit à un mélange de deux produits qui



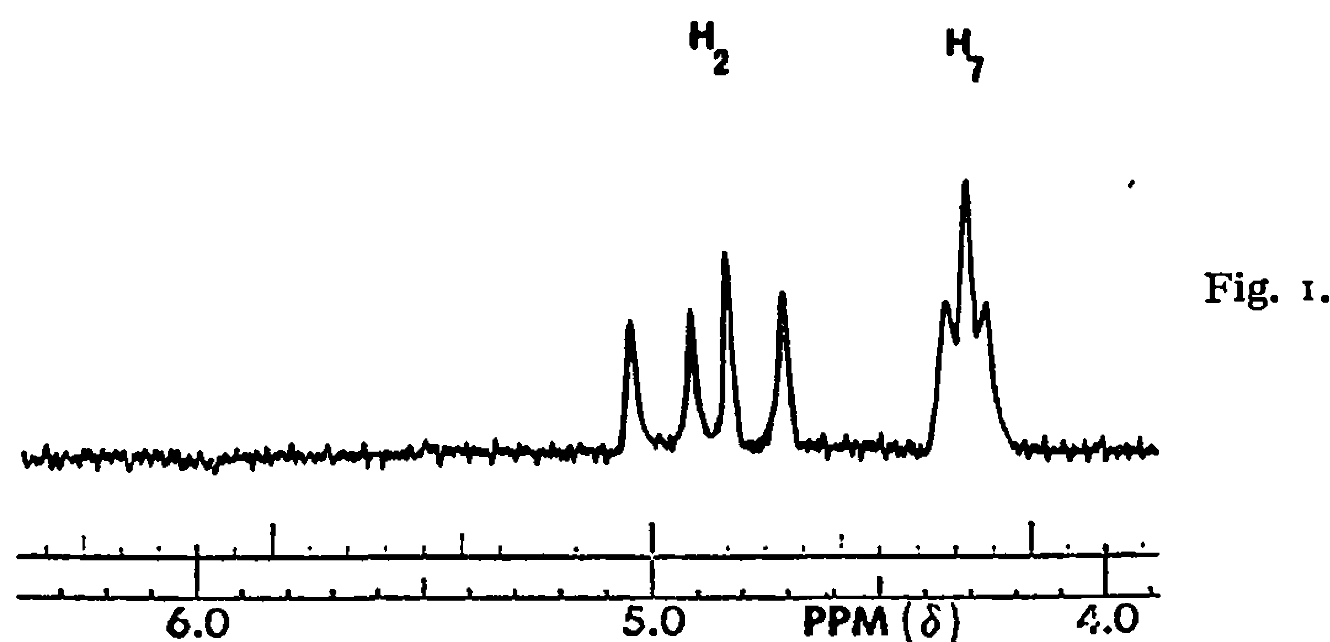


Fig. 1 et fig. 2.

Spectre de RMN (60 Mc) entre 235 et 385 Hz du composé A (I *a*) (*fig.* 1) et du diacétate (II *b*) (*fig.* 2).

ont été identifiés à la quassine (III) et à l'isoquassine (IV) ([6]) par comparaison directe avec des échantillons authentiques (identité des points de fusion, R_f, dichroïsme circulaire).

Après avoir achevé ce travail, nous avons eu connaissance d'une publication récente décrivant l'isolement de picrasine B à partir de *Picrasma quassioides* et à laquelle la structure (I *a*) a été attribuée ([7]). Le composé A s'est révélé être identique à la picrasine B dont un échantillon nous a été fourni par le Docteur Hikino.

Le composé B, F 285-290°, $[\alpha]_D - 48°,2$ ($CHCl_3$), [D. C. (éthanol) : $\Delta_{\varepsilon 325} = -3,19$], a pour formule brute $C_{21}H_{28}O_7$ (M^+ à *m/e* 392). Ses

propriétés spectrales (ultraviolet et infrarouge) sont très semblables à celles du composé A [$\lambda_{max} = 252$ nm; bandes à 1740, 1712, 1678 et 1640 cm^{-1}; ν(OH) : 3 570 et 3 490 cm^{-1}]. Les deux composés diffèrent par la présence d'un hydroxyle supplémentaire dans le composé B. L'acétylation de ce dernier conduit, en effet, au *diacétate* (II *b*), F 257-260°, $C_{25}H_{32}O_9$ [M^+ à *m/e* 476, singulet (6 H) à 127 Hz]. La comparaison de son spectre de RMN (*fig.* 2) avec celui du composé A (*fig.* 1) montre clairement que l'hydroxyle supplémentaire du composé B est situé en position 6. Le triplet caractéristique dû au proton H_7 est remplacé par un doublet dans le spectre du diacétate (*fig.* 2) qui révèle, en plus du quadruplet centré à 354 Hz et attribuable au proton H_2, un doublet dédoublé centré à 324 Hz que l'on peut assigner au proton —C<u>H</u>OAc— en position 6. Le découplage de spin confirme bien cette attribution : après élimination du couplage avec le proton H_6, le signal dû au proton H_7 apparaît comme un singulet et, inversement, un doublet est observé pour le proton H_6 après avoir éliminé le couplage avec le proton H_7. Les valeurs des constantes de couplage permettent d'assigner la conformation équatoriale aux hydroxyles en C-2 et C-6.

L'ensemble de ces résultats montre que le composé B a la structure (II *a*) de l'hydroxy-6 picrasine B. C'est le quatrième quassinoïde possédant une fonction oxygénée en position 6, les trois autres étant la brucéine G ([8]), l'eurycomalactone ([9]) et la tigloxy-6 acétoxy-15 glaucarubolone ([6]).

(*) Séance du 15 juillet 1970.

([1]) *Flore de la Nouvelle-Calédonie*, A. Guillaumin, Édit. Office de la Recherche Scientifique coloniale, 1948, p. 170.

([2]) Les constituants amers des Simarubacées, généralement appelés quassinoïdes, sont parfois nommés simaroubolides.

([3]) Tous les spectres de RMN, ainsi que le découplage de spin ont été effectués dans le $CDCl_3$, à 60 Mc, par Mme L. Alais.

([4]) Z. Valenta, A. H. Gray, D. E. Orr, S. Papadopoulos et C. Podesva, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 1433.

([5]) La quassine s'isomérise partiellement en isoquassine par chauffage dans l'acide acétique ([6]).

([6]) N. Bourguignon-Zylber, *Thèse de Doctorat d'Université*, Paris, 1968.

([7]) H. Hikino, T. Ohta et Takemoto, *Chem. Pharm. Bull.*, 18 (1), 1970, p. 219,

([8]) G. R. Duncan et D. E. Henderson, *Experientia*, 24, 1968, p. 768.

([9]) Le Van Thoi, Nguyen-Ngoc-Suong et P. Crabbe, *Chem. Com.*, 1969, p. 82.

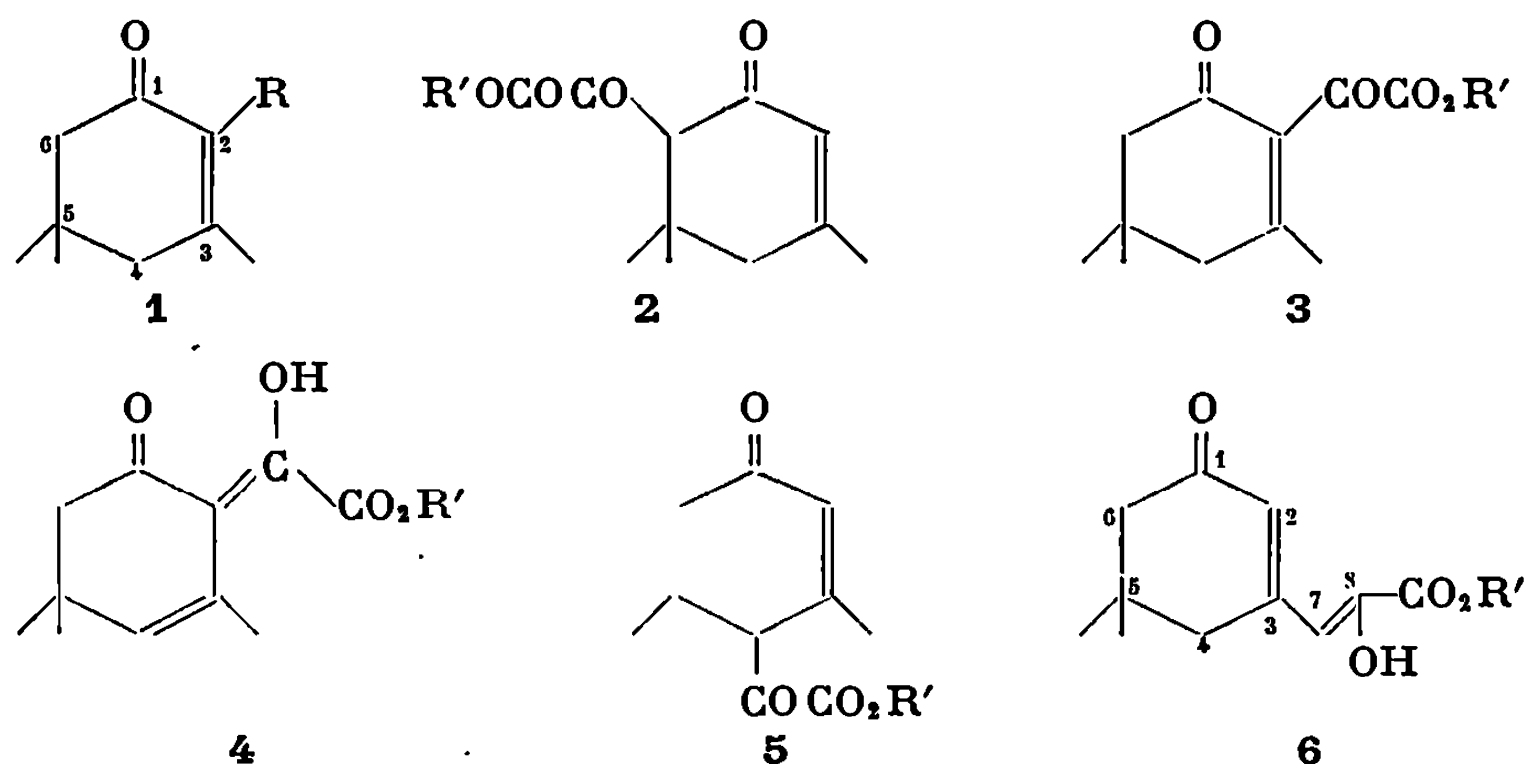
(*Institut de Chimie des Substances naturelles,*
C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Révision de la structure du produit de condensation de l'oxalate de méthyle sur l'isophorone.* Note (*) de M. **Éric Brown** et Mlle **Évelyne Guilmet**, présentée par M. Henri Normant.

Contrairement aux conclusions exprimées dans la littérature, l'oxalate de méthyle ne se condense pas en α du carbonyle de l'isophorone, mais sur le méthyle hyperconjugué avec la double liaison.

Au cours de nos recherches sur la synthèse totale de systèmes tétracycliques du type C-nor D-homo-stéroïde, nous avons mis au point une méthode d'annélation dont l'étape primaire réside dans l'alcoylation d'une α-méthoxalylcétone par une α ou β-chlorocétone ([1]). Dans le cadre de cette étude, il nous a paru nécessaire d'étudier le mode de condensation de l'oxalate de méthyle sur certaines cétones dissymétriques et α, β-éthyléniques.

Nous avons pu alors constater qu'en ce qui concerne l'isophorone **1** (R = H) les conclusions de la littérature étaient discordantes.



Ainsi, en 1948, Henecka ([2]) obtint par condensation de l'oxalate d'éthyle sur l'isophorone **1** (R = H) une éthoxalylisophorone cristalline jaune pâle, F 112-113° pour laquelle il proposa la structure **2** ($R' = C_2H_5$). Ce travail fut repris récemment par Lemke ([3]) qui attribua la structure **3** ($R' = C_2H_5$) au composé de Henecka, pour différentes raisons, de caractère analogique, et qui ne nous parurent pas convaincantes. Notamment, selon Lemke, l'éthoxalylisophorone **2** devrait donner une coloration lie-de-vin avec le chlorure ferrique, alors que cet auteur a observé en fait une coloration d'un brun sale, qui lui paraissait plus compatible avec la structure **3** ($R' = C_2H_5$), qu'avec la structure **2** ($R' = C_2H_5$). A ce sujet, nous pensons que du moment que le composé **3** ne comporte pas d'hydrogène énolique, *il ne devrait pas donner de test au chlorure ferrique du tout.*

Désireux de trancher la question, nous avons condensé l'oxalate de méthyle sur l'isophorone **1** (R = H) en milieu alcalin et nous avons obtenu une méthoxalylisophorone cristalline jaune pâle, F 135-138°, identique (mêmes point de fusion et infrarouge) au composé décrit par Lemke comme ayant la structure **3** (R' = CH_3). La comparaison du spectre de RMN de cette méthoxalylisophorone avec celui de l'isophorone de départ nous a permis d'établir sans ambiguïté que la structure réelle de ce composé est **6**, à l'exclusion des autres structures envisageables **2**, **3**, **4** et **5**.

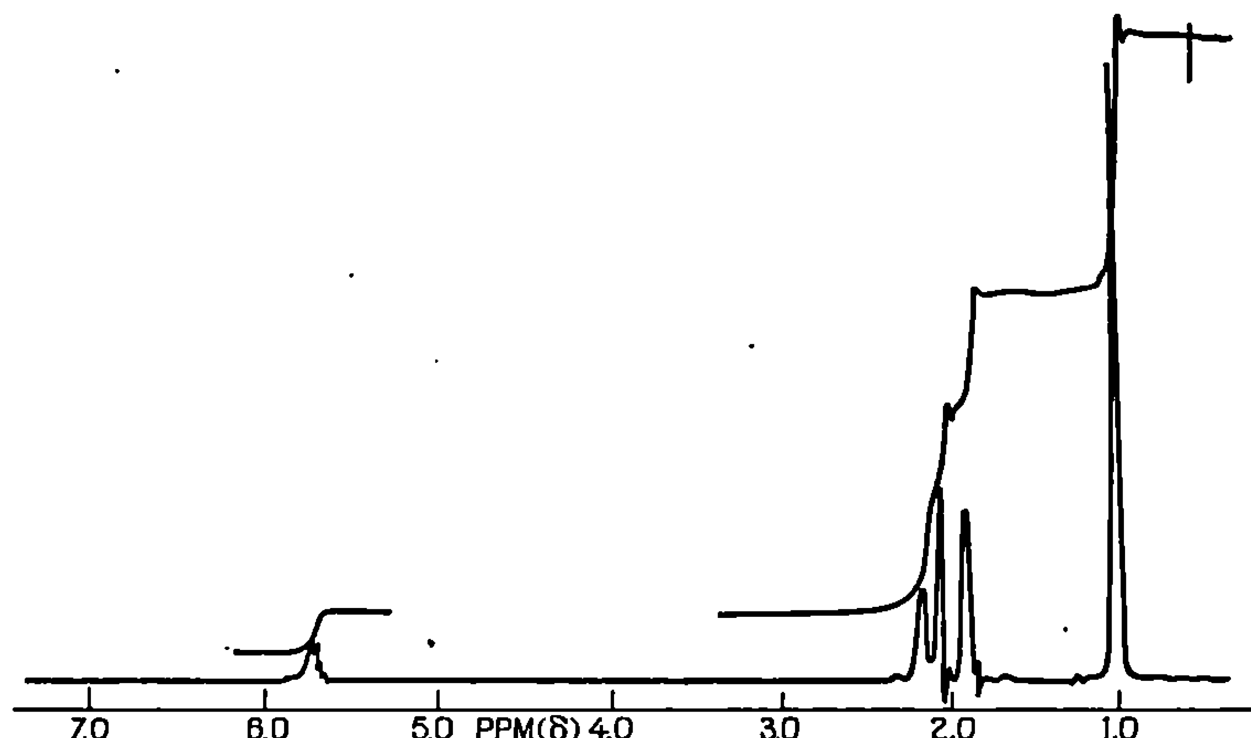


Fig. 1. — Spectre de RMN de l'isophorone **1** (R=H) pris dans CCl_4.

Le spectre de RMN de l'isophorone **1** (R = H) (pris dans CCl_4) présente un singulet à δ 1,0.10^{-6} (aire 6, méthyles géminés en 5), et des pics à δ 1,9.10^{-6} (aire 3, méthyle sur double liaison en 3), δ 2,05.10^{-6} (aire 2, méthylène sur double liaison en 4) et δ 2,17.10^{-6} (aire 2, H en α du carbonyle, en position 6). On observe en outre un massif à δ 5,75.10^{-6} (aire 1, proton vinylique en 2). Le spectre de l'isophorone **1** (R = H) pris dans $CDCl_3$ est le même que ci-dessus à ceci près que les hydrogènes en 4 et 6 sont pratiquement confondus à $\delta \simeq 2,2.10^{-6}$ (aire 4) [4].

Le spectre de la méthoxalylisophorone (pris dans $CDCl_3$) présente un singulet à δ 1,07.10^{-6} (aire 6, méthyles géminés en 5), un singulet à 2,25.10^{-6} (aire 2, méthylène sur double liaison en 4), un pic à 2,6.10^{-6} (aire 2, méthylène en α du carbonyle en 6) et un singulet à 3,9.10^{-6} (aire 3, méthyle de la fonction ester).

On note également la présence de deux protons vinyliques à δ 6,12.10^{-6} (*aire* 1) *et* δ 6,42.10^{-6} (*aire* 1) *qui correspondent aux protons en* 2 *et* 7 *de la structure* **6** (R' = CH_3). L'addition d'acide trifluoracétique à la solution du composé **6** (R' = CH_3) dans $CDCl_3$ fait apparaître le proton d'énol de l'hydroxyle en 8 à δ 8,25.10^{-6}.

Le spectre de RMN ci-dessus confirme donc bien la structure proposée **6** (R' = CH_3) et permet de rejeter catégoriquement les structures **2**

(de Henecka), et sa forme énolique, **3** (de Lemke), **4**, **5** et la forme énolique de cette dernière, pour la bonne raison qu'*on n'observe pas de méthyle sur double liaison (en position 3 de l'isophorone) dans le spectre de RMN. En outre, la présence de 2 protons vinyliques à* δ 6,12.10⁻⁶ et δ 6,42.10⁻⁶ *est incompatible avec la structure* **3** *proposée par Lemke.*

Il convient de noter que la structure **6** est en accord avec les résultats de la littérature concernant certaines condensations alcalines particulières. Ainsi, Conia et O'Leary [5] ont *prouvé* que le produit de réaction du

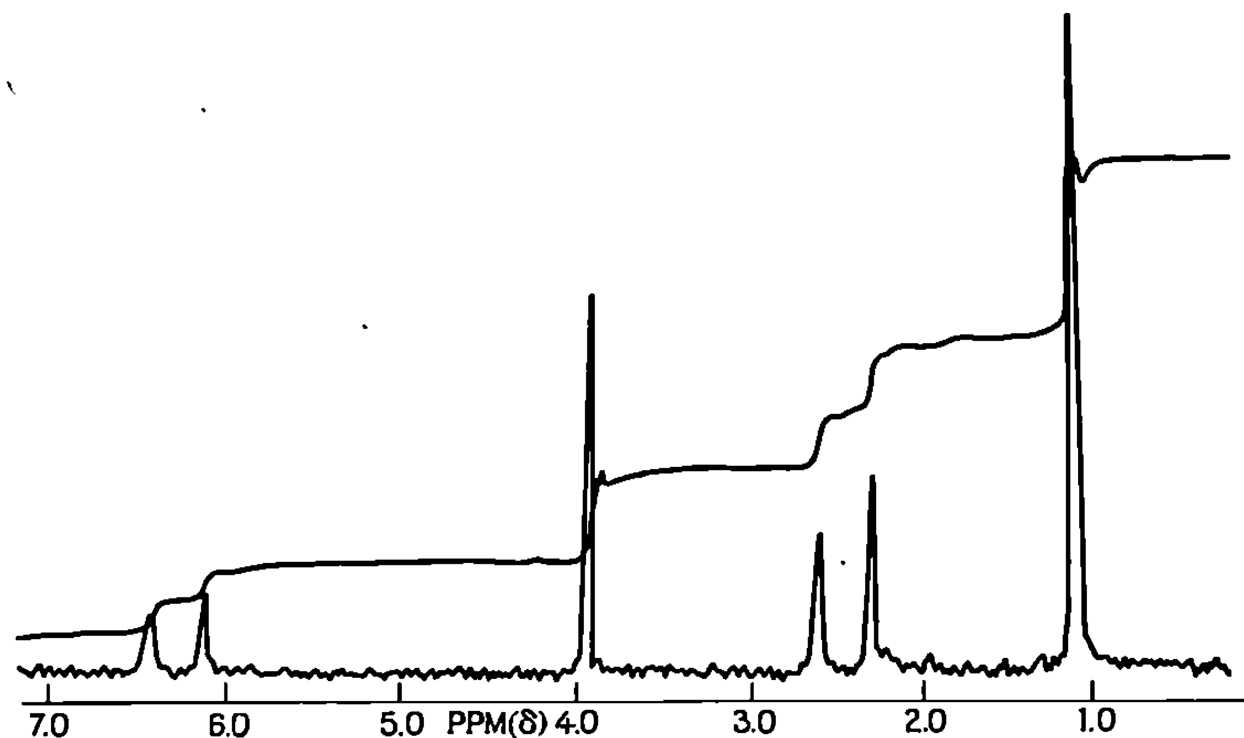
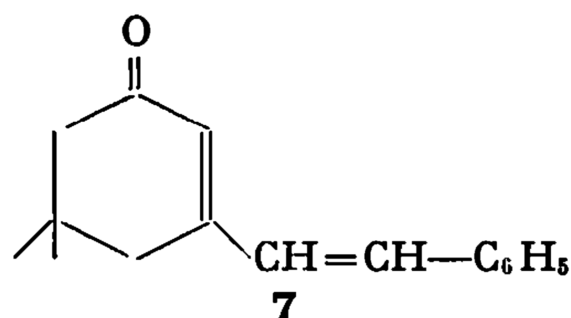
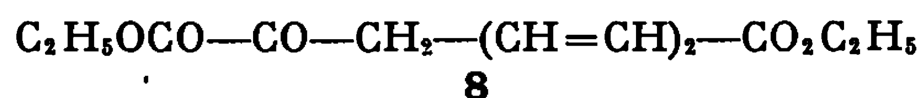


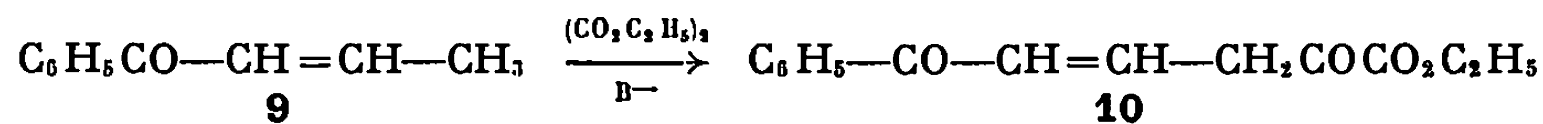
Fig. 2. — Spectre de RMN de la méthoxalylisophorone **6** (R' = CH_3) pris dans $CDCl_3$.

benzaldéhyde sur l'isophorone avait la structure styrénique **7** [6].





Par ailleurs, Borsche et Manteuffel [7] ont montré que l'oxalate d'éthyle se condense sur le sorbate d'éthyle de façon vinylogique pour donner le cétodiester **8** et enfin la crotonophénone **9**, traitée dans des conditions analogues fournit l'ester dicétonique **10** [8] :



D'autre part, on sait qu'en milieu alcalin, l'isophorone **1** (R = H) se comporte différemment vis-à-vis des agents alcoylants du type halogénure d'alcoyle R—X (X = halogène), Conia [9] ayant montré qu'on obtenait invariablement le composé **1**, résultant d'une alcoylation sur la double liaison, en position 2 de l'isophorone. De façon analogue, Bruson et Riener [10] avaient admis que la cyanoéthylation de l'isophorone

s'effectuait en position 2. Afin de nous en assurer, nous avons traité cette cétone par un défaut d'acrylonitrile en présence de potasse alcoolique et nous avons obtenu un solide blanc, $É_{0,5}$ 125-130°, F 20-25° environ, identique au composé obtenu par Bruson et Riener (spectre infrarouge : ν(CN), 2 260 cm^{-1}; ν(CO) de cyclohexénone conjuguée, 1670 cm^{-1}). Le spectre de RMN de ce cétonitrile pris dans CCl_4 montre que la cyanoéthylation a bien eu lieu en position 2 de **1** (R = H), conduisant au composé **1** (R = $-CH_2-CH_2-CN$). *En particulier, on n'observe plus de proton oléfinique aux environs de* 5-6.10^{-6}.

En conclusion, les faits qui viennent d'être exposés suggèrent la généralisation suivante :

En milieu alcalin, les réactions nucléophiles de l'isophorone conduisent à des dérivés substitués en position 2 *sauf si le carbone électrophile attaqué fait partie d'un carbonyle, auquel cas une substitution vinylogique a lieu au niveau du méthyle en position* 3.

(*) Séance du 29 juin 1970.

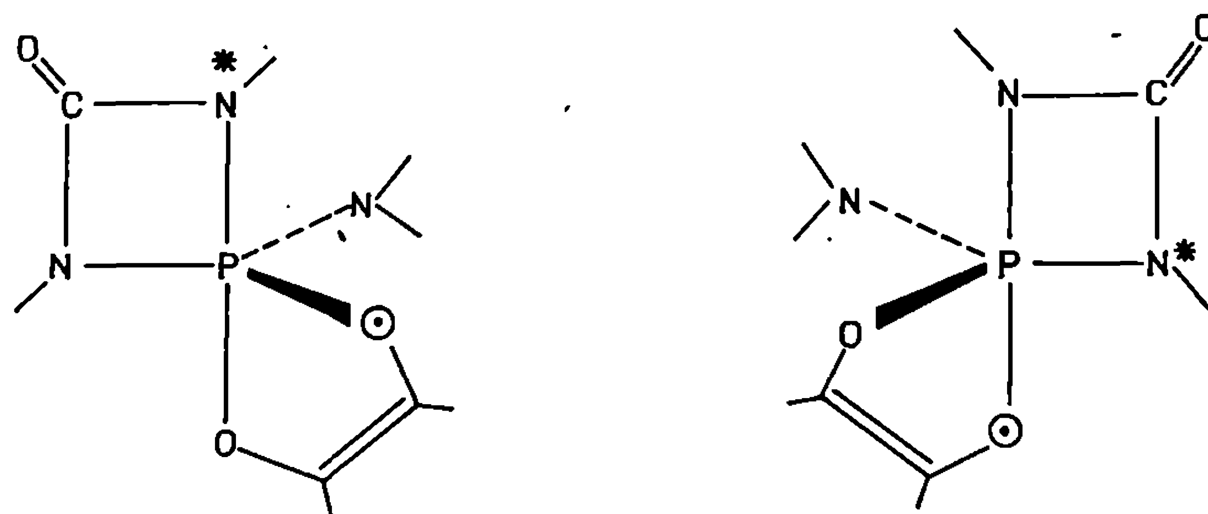
(1) E. BROWN, M. RAGAULT et J. TOUET, Travaux à paraître.
(2) H. HENECKA, *Chem. Ber.*, 81, 1948, p. 197.
(3) R. LEMKE, *Annalen*, 724, 1969, p. 91.
(4) M. TOMOEDA, M. INUZUKA, T. FURUTA et M. SHINOZUKA, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 959.
(5) J. M. CONIA et U. O'LEARY, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1002.
(6) G. KABAS, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 1213.
(7) W. BORSCHE et R. MANTEUFFEL, *Chem. Ber.*, 65, 1932, p. 868.
(8) R. C. FUSON, R. E. CHRIST et G. M. WHITMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2450.
(9) J. M. CONIA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 690.
(10) H. A. BRUSON et T. W. RIENER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3585.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Centre Universitaire,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de nouveaux spirophosphoranes.* Note (*) de MM. **Daniel Bernard** et **Ramon Burgada**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs, en se basant sur des considérations théoriques ont synthétisé de nouveaux spirophosphoranes dont la structure ne permet l'existence que d'un nombre restreint de conformations.

Il est admis que, parmi les diverses conformations possibles, les phosphoranes présentent une structure bipyramidale à base triangulaire correspondant à une hybridation $sp_3 dz^2$ de l'atome de phosphore (symétrie D_{3h}) [1].



La résonance magnétique du proton (r. m. p.) ne permet pas, dans les conditions normales, de différencier les protons des substituants en position axiale des protons des substituants en position équatoriale. On est donc obligé d'admettre qu'il y a une équivalence des substituants axiaux et équatoriaux qui résulte d'un échange rapide entre les deux types de positions [(2) à (6)].

Plusieurs mécanismes expliquant cet échange sont envisageables [(2), (3)]. Les auteurs proposent dans la majorité des cas un processus de pseudorotation (ou stéréomutation). L'état intermédiaire dans ce processus correspond à une configuration pyramidale à base carrée (hybridation $sp_3 dx^2 - y^2$ du phosphore; symétrie C_{4v}) qui est énergétiquement peu différente de la configuration de départ.

Dans les spirophosphoranes, le nombre d'isomères est limité compte tenu du fait que :

a. un petit cycle ne peut occuper une position diaxiale;

b. un cycle à quatre chaînons ne peut occuper une position diéquatoriale [3];

c. les atomes les plus électronégatifs occupent préférentiellement les positions axiales [6];

d. les cycles à cinq chaînons occupent préférentiellement une position axiale équatoriale, ces conditions stériques pouvant prédominer sur la règle des électronégativités de Muetterties-Mahler-Schmutzler (7).

Nous avons préparé les composés d'addition 1 : 1 de I, II et III avec le benzile; ces composés sont stables à l'abri de l'air. Si on applique les règles *a*, *b*, *c*, *d* sur le composé I + benzile, on voit que la pseudo-rotation ne devrait se réaliser qu'en prenant la liaison $P—N(CH_3)_2$ comme pivot, ce qui conduit à une racémisation et rend équivalents les protons de $CH_3—N$ du cycle. Ceci est effectivement observé en r. m. p. à température ordinaire. Le même résultat serait obtenu si le cycle à quatre chaînons occupait une position diéquatoriale. Une étude r. m. p. à température variable, susceptible de lever l'ambiguïté est en cours.

Par contre, le composé formé à partir de I avec le diacétyle n'a pu être isolé. Nous avons mis en évidence en RMN de ^{31}P, la formation d'un phosphorane ($\delta = + 45,2.10^{-6}$).

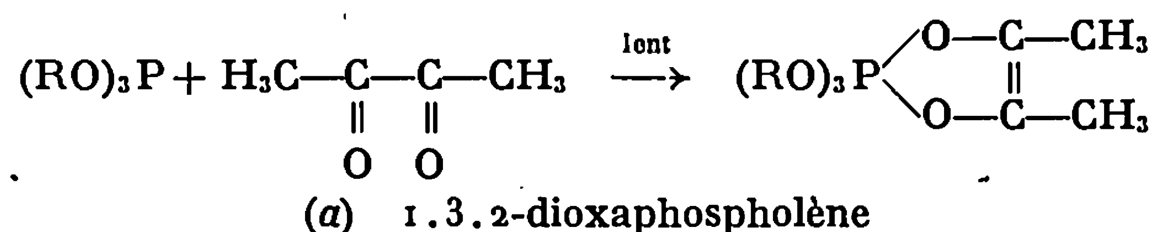
La réactivité de IV et V est très faible. Tandis qu'avec le benzile, I, II et III donnent l'addition 1 : 1 à — 70°C, IV et V ne donnent pas de réaction avec le benzile au bout de 20 jours à + 60°C. L'addition n'est observée qu'avec le diacétyle (8 jours à + 60°C). Mais il a été impossible

TABLEAU A.

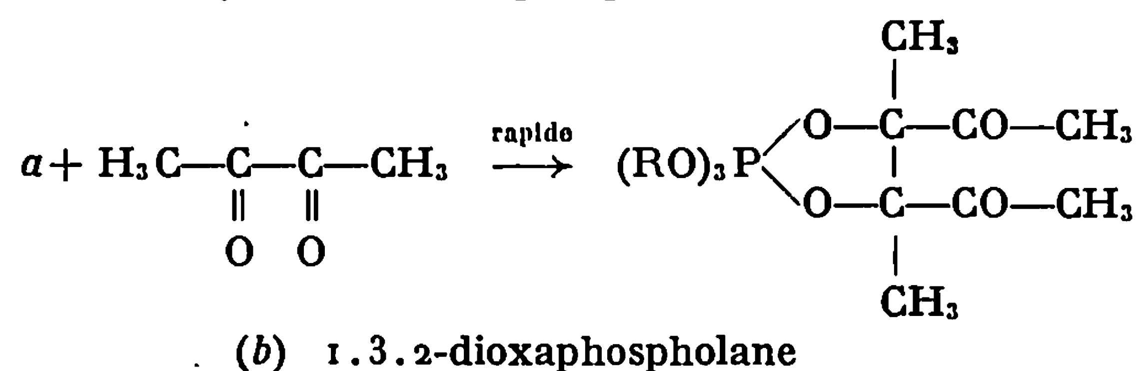
Mélange de départ.	1 équivalent de IV.		1 équivalent de V.	
1 équiv de diacétyle	$—122,5.10^{-6}$ (phosphite IV)	50 %	$—90,5.10^{-6}$ (phosphite V)	48 %
	$+ 35,5.10^{-6}$ (phosphorane)	50 %	$+ 9,5.10^{-6}$ (phosphate de V)	16 %
			$+55,5.10^{-6}$ (phosphorane)	36 %
2 équiv de diacétyle	$+ 33,5.10^{-6}$ (*)	100 %	$+ 9,5.10^{-6}$	20 %
			$+55,5.10^{-6}$	80 %

(*) Mesuré sur le produit recristallisé.

Ces résultats sont en accord avec le mécanisme :



(*a*) 1.3.2-dioxaphospholène



(*b*) 1.3.2-dioxaphospholane

TABLEAU B.

Composés.	État phys. [E ou F (°C)].	^{31}P 10^{-6}.	RMN ^{1}H dans C_6D_6. (I).	J (c/s).	(II).	J (c/s).	Protons aromatiques.
I $O=C(NMe)_2P-NMe_2$ (8)	Liq. 57/0,2	— 90,5	2,50	8,2	2,65	7,3	–
II $O=C(NMe)_2P-OMe$	Liq. 30/0,05	—102	3,30	8,5	2,72	7,2	–
III $CH_2-O-P(NMe_2)-N(Me)-CH_2$	Liq. 67-69/14	—132,5	2,50	7,9	2,54	10,5	–
$O=C(NMe)_2P(NMe_2)(O-CPh=CPh-O)$	Sol. 133-4	+ 44	2,49	11,6	2,79	12,5	7,11 et 7,52
$O=C(NMe)_2P(OMe)(O-CPh=CPh-O)$	Huile	+ 42,5	3,36	14,9	2,71	13,1	7,09 et 7,49
$CH_2-O-P(NMe_2)(O-CPh=CPh-O)-N(Me)-CH_2$	Sol. 104-6	+ 39,5	2,70	10,6	2,76	9,5	7,05 et 7,62

Composés.	État phys.	^{31}P	—CH_3.	—$COCH_3$.	Protons des cages.
IV $P(OCH_2)_2(O-CH)CH_2$ (9)	Liq. 50/0,2	—123,5	–	–	Multiplet complexe
V $CH_3-C(CH_2-O)_3P$ (10)	Sol. 98	— 90,5	–	–	0,1 (—CH_3) (*) 3,55 (J = 1,67 c/s) (—CH_2O—)
IV + $O-C(CH_3)(COCH_3)-C(CH_3)(COCH_3)-O$ sur P	Sol. 138-140	+ 33,5	1,41 1,43 ; 1,51	2,20 2,24 ; 2,34 2,38	Multiplet vers 1,5 ; Multiplet vers 3,8
** V + $O-C(CH_3)(COCH_3)-C(CH_3)(COCH_3)-O$ sur P	Huile	+ 55,5	1 massif 1,30	1 raie large 2,20	1 doublet large 4 (J = 4 c/s)

(*) 0,77.10^{-6} dans CCl_4. (**) Mesuré sur le mélange brut.

(I) $\delta.10^{-6}$ —NMe_2, —OMe (II) $\delta.10^{-6}$ >NMe.

d'isoler un composé insaturé résultant d'une addition 1 : 1. La RMN de ^{31}P montre que l'addition de diacétyle sur le phospholène est plus rapide que l'addition de phosphite sur le diacétyle.

On ne constate pas, en r. m. p., un dédoublement des signaux qui indiquerait une non-équivalence des positions axiales et équatoriales.

L'élargissement des bandes du phosphorane dérivé de V peut indiquer un ralentissement du mécanisme d'échange des substituants axiaux et équatoriaux ([4]).

Le spectre du phosphorane de IV peut s'interpréter en admettant l'existence de deux isomères *cis* et de deux isomères *trans* compte tenu de la dissymétrie de la molécule de phosphite de départ.

Les déplacements chimiques de ^{31}P sont donnés par rapport à H_3PO_4.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

([1]) W. C. Hamilton, S. J. La Placa, F. Ramirez et C. P. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2268; R. D. Spratley, W. C. Hamilton et J. Ladell, *Ibid.*, 89, 1967, p. 2272.

([2]) K. E. de Bruin, K. Naumann, G. Zon et K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 7031.

([3]) P. C. Lauterbur et F. Ramirez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6722.

([4]) F. Ramirez, *Colloque sur la Chimie organique du Phosphore*, Paris, 1969 (sous presse, Édition du C. N. R. S.).

([5]) E. L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4115.

([6]) E. L. Muetterties et R. A. Schunn, *Quat. Rev.*, 20, 1966, p. 245.

([7]) C. O. Doak et R. Schmutzler, *Chem. Comm.*, 8, 1970, p. 476.

([8]) J. Devillers, M. Willson et R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4670.

([9]) R. S. Edmundson et E. W. Mitchell, *Chem. Comm.*, 4, 1966, p. 482.

([10]) J. G. Verkade et L. T. Reynolds, *J. Org. Chem.*, 1960, p. 663.

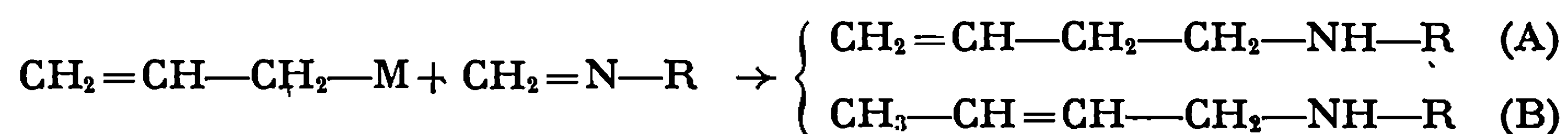
(Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherches
associée au C. N. R. S.,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition d'amines β-éthyléniques en amines α-éthyléniques au cours de leur synthèse par voie organométallique.* Note (*) de M. **Jacques Pornet** et Mme **Léone Miginiac**, transmise par M. Henri Normant.

Lors de l'action d'un organométallique α-éthylénique sur une aldimine, on obtient parfois à côté de l'amine β-éthylénique attendue, l'amine α-éthylénique isomère.

Les amines β-éthyléniques sont préparées dans de très bonnes conditions par action sur diverses aldimines d'organométalliques α-éthyléniques simples ou substitués (1).

Nous avons récemment constaté que lors de l'action d'un organométallique dérivant du bromure d'allyle sur une aldimine $CH_2=N-R$ (8), l'amine β-éthylénique attendue (A) pouvait être accompagnée d'une certaine quantité d'amine propénylique isomère (B).



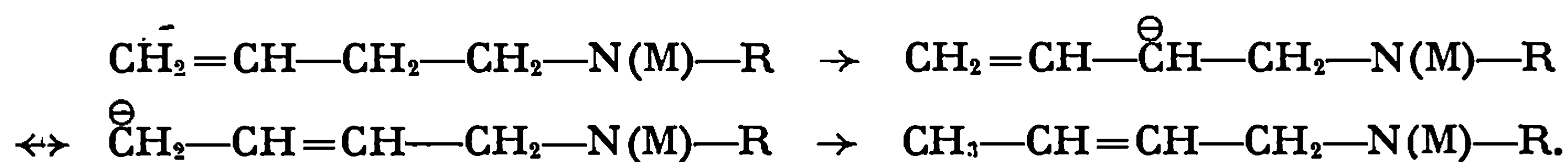
$$CH_2=CH-CH_2-M + CH_2=N-R \rightarrow \begin{cases} CH_2=CH-CH_2-CH_2-NH-R & (A) \\ CH_3-CH=CH-CH_2-NH-R & (B) \end{cases}$$

C'est ainsi que dans l'action du *bromure d'allyl-magnésium et de l'allyllithium* sur $CH_2=N-C(CH_3)_3$ au sein de divers solvants, nous avons observé la formation des mélanges suivants :

Tableau I.

Organométallique.	Solvant initial.	Solvant ajouté.	Rdt %.	A %.	B %.
$CH_2=CH-CH_2-MgBr$	Éther	–	16	100	0
	»	THF (6)	45	95–90	5–10
	»	THF, DME	36	76	24
	»	DME (6)	25	57	43
	»	HMPT (6)	12	92	8
$CH_2=CH-CH_2-Li$ (9)	THF	–	41	93	7
	DME	–	20	61	39

L'amine pure ne subissant aucune modification sous l'influence du solvant seul, une telle transformation résulte vraisemblablement de l'action de l'organométallique R—M dont le groupement $R^{\ominus}$ joue le rôle d'agent basique :



$$\overset{-}{C}H_2=CH-CH_2-CH_2-N(M)-R \rightarrow CH_2=CH-\overset{\ominus}{C}H-CH_2-N(M)-R$$
$$\leftrightarrow \overset{\ominus}{C}H_2-CH=CH-CH_2-N(M)-R \rightarrow CH_3-CH=CH-CH_2-N(M)-R.$$

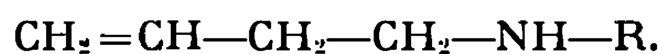
Nous avons étudié les points suivants :

UTILISATION DE DIVERS ORGANOMÉTALLIQUES COMME AGENT ÉVENTUEL DE TRANSPOSITION. — Des expériences effectuées sur l'amine pure $CH_2=CH-CH_2-CH_2-NH-C(CH_3)_3$ avec un excès des organométalliques : $CH_2=CH-CH_2-ZnBr$ (THF), $CH_2=CH-CH_2-ZnBr$ (DME), $CH_2=CH-CH_2-MgBr$ (éther) et $CH_3-CH_2-CH_2-MgBr$ (éther, DME) n'ont conduit, après contact des réactifs durant 24 h à température ambiante, qu'à la récupération de l'amine de départ en sa quasi-totalité.

Par contre, l'action sur l'amine pure de $CH_2=CH-CH_2-MgBr$ (éther, THF), $CH_2=CH-CH_2-MgBr$ (éther, DME), $CH_2=CH-CH_2-Li$ (THF) et $CH_2=CH-CH_2-Li$ (DME) conduit à des mélanges d'amines (A) et (B), le pourcentage de (B) pouvant atteindre 43 % au sein du DME. Il semble donc que la transposition de l'amine β-éthylénique en amine α-éthylénique ne puisse avoir lieu de façon notable que lorsque l'organométallique présente un caractère ionique assez prononcé comme dans les cas du bromure d'allyl-magnésium ou de l'allyl-lithium et lorsque le solvant utilisé est un composé tel que le DME qui solvate énergiquement les cations [7].

Remarque. — Tous les essais décrits par la suite seront effectués à l'aide du bromure d'allyl-magnésium préparé au sein de l'éther, auquel on ajoute du DME.

INFLUENCE DE LA NATURE DU GROUPEMENT R DE L'AMINE



$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-NH-R.$$

Nous avons étudié, dans des conditions expérimentales analogues, l'action du bromure d'allyl-magnésium sur les quatre amines β-éthyléniques ci-dessous :

TABLEAU II.

Amines.	Rdt %.	A %.	B %.
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-NH-C_6H_5$	90	100	0
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-NH-{}_nC_4H_9$	80	100	0
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-NH-CH(CH_3)_2$	74	90	10
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-NH-C(CH_3)_3$	75	57	43

Ces résultats semblent montrer que seules les amines β-éthyléniques possédant un groupement R à caractère électron-donneur prononcé sont susceptibles de donner lieu à cette transposition.

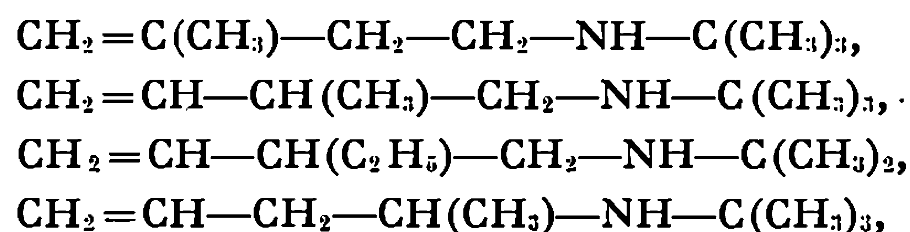
NÉCESSITÉ DE LA PRÉSENCE D'UN GROUPEMENT —NH—. — Nous avons étudié le comportement des deux amines β-éthyléniques tertiaires



$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2 \quad \text{et} \quad CH_2=CH-CH_2-CH_2-N(CH(CH_3)_2)_2.$$

Malgré la présence sur chacune de ces structures de deux groupements électron-donneurs, nos essais n'ont conduit qu'au recouvrement des produits initiaux dans leur quasi-totalité. Il semble donc, qu'en plus d'un groupement électron-donneur, la présence d'un atome d'hydrogène métallable est absolument indispensable; cette métallation contribuera à créer une densité électronique élevée sur l'atome d'azote, ce qui lui permettra d'exercer une forte assistance nucléophile au cours de la transposition.

INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DE SUBSTITUANTS SUR LA CHAINE β-ÉTHYLÉNIQUE. — Parmi les quatre amines



$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}NH{-}C(CH_3)_3$,
$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}NH{-}C(CH_3)_3$,
$CH_2{=}CH{-}CH(C_2H_5){-}CH_2{-}NH{-}C(CH_3)_3$,
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}NH{-}C(CH_3)_3$,

seule la première a donné lieu à une transposition [(A), 90 %, (B) 10 %].

Il semble donc que la présence de substituants, même faiblement encombrants, contrarie fortement la réaction de transposition.

CONFIGURATION DE LA LIAISON ÉTHYLÉNIQUE DES AMINES



$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}NH{-}R.$$

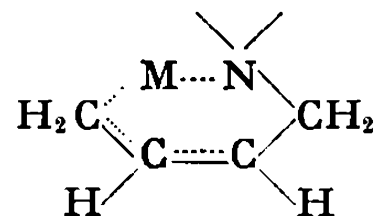
Nous avons étudié la structure de ces amines, d'une part sur le produit brut de la réaction (mélange avec l'amine β-éthylénique) et, d'autre part, sur le produit distillé ou séparé par chromatographie en phase gazeuse. En outre, à titre de comparaison, nous avons préparé les amines $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}NH{-}R$ *trans* par action du bromure de crotyle sur l'amine primaire. Une étude des spectres infrarouge et de RMN a permis d'établir sans ambiguïté que les amines de transposition (produits bruts et produits distillés) correspondent toujours à une majorité ($\geq$ 95 %) de *structure éthylénique cis*. Notons que l'on n'observe pas ici d'isomérisation *cis-trans* par effet thermique comme cela se produit pour des composés $R{-}CH{=}CH{-}NR_2$ [(2) à (5)].

INTERPRÉTATION THÉORIQUE. — Compte tenu des faits observés, il semble plausible d'invoquer un mécanisme tout à fait analogue à celui proposé par Lattes (3) dans la transposition

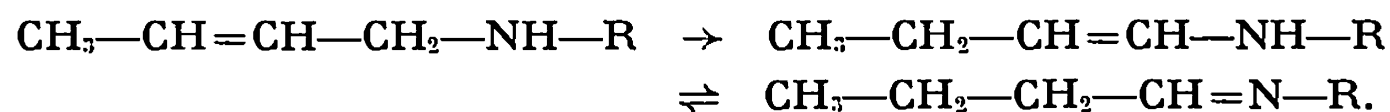


$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}NR_2 \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH{-}NR_2\ cis.$$

Dans notre cas, la conformation *cis* de l'anion allylique serait maintenue grâce à la formation d'un intermédiaire cyclique à six chaînons impliquant la participation du groupement métallique $M^{\oplus}$.



REMARQUE IMPORTANTE. — Nous avons uniquement montré la possibilité de la transformation des amines β-éthyléniques en amines α-éthyléniques sous l'influence d'un organométallique, mais nous ne saurions exclure actuellement la possibilité dans certains cas d'une action plus poussée transformant l'amine α-éthylénique obtenue, selon le schéma réactionnel



$$CH_3-CH=CH-CH_2-NH-R \rightarrow CH_3-CH_2-CH=CH-NH-R \rightleftharpoons CH_3-CH_2-CH_2-CH=N-R.$$

Ces faits seraient, en effet, analogues à ceux observés à partir d'amines α-éthyléniques $CH_2=CH-CH_2-NR_2$ sous l'influence, toutefois, de bases fortes [(2), (3)].

CONCLUSION. — L'étude effectuée ici montre que la transposition des amines β-éthyléniques en amines α-éthyléniques au cours de leur synthèse par voie organométallique n'intervient que lorsque des conditions très strictes quant à la nature du métallique, du solvant et de l'amine, sont réalisées. Notons qu'un organométallique α-éthylénique peut se comporter comme un agent basique susceptible de provoquer la formation d'un anion, phénomène qui ne s'observe habituellement qu'avec des bases très fortes telles que l'amidure de sodium au sein du HMPT (10) ou le tertiobutylate de potassium au sein du DMSO (11).

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3832.
(2) C. C. PRYCE et W. H. SNYDER, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 69.
(3) M. RIVIÈRE et A. LATTÈS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2539 et 1968, p. 4430.
(4) J. SAUER et H. PRAHL, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2863.
(5) P. CAUBÈRE et M. F. HOCHU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 459.

(6) Dans la suite du texte nous emploierons les sigles : THF (tétrahydrofuranne), DME (diméthoxyéthane), DMSO (diméthylsulfoxyde) et HMPT (hexaméthylphosphotriamide).

(7) G. WITTIG et E. STAHNECKER, *Ann.*, 605, 1957, p. 69.
(8) Pour la synthèse et l'étude de la structure de ces imines, *voir* : B. MAUZÉ, J. PORNET, Mmes M. L. MARTIN et L. MIGINIAC, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 562.
(9) J. J. EISCH et A. M. JACOBS, *J. Org. chem.*, 28, 1963, p. 2145.
(10) H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791.
(11) D. J. CRAM et R. T. UYEDA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 5466.

(Laboratoire de Synthèse organique,
Groupe de Recherches
de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
40, avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers, Vienne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acétone sur quelques perchlorates de benzopyrylium non substitués en position 4.* Note (*) de MM. **Jean Andrieux, Jacques Aknin, Hamilton Cunha,** Mme **Colette Deschamps-Vallet** et M. **Darius Molho**, transmise par M. Henri Normant.

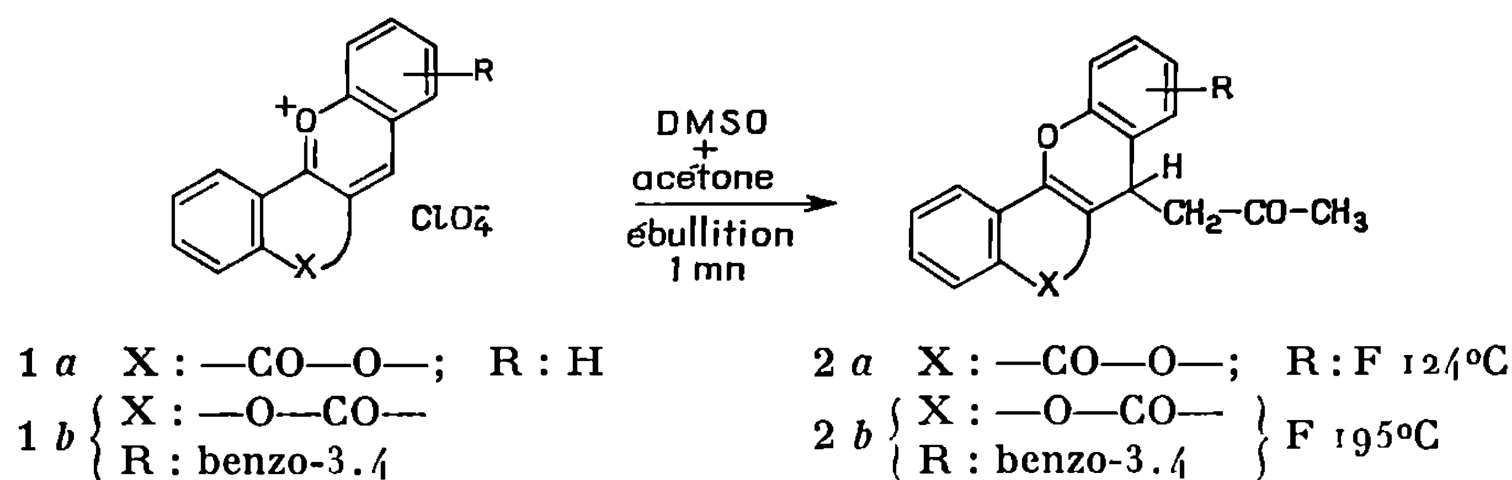
Un certain nombre de perchlorates de benzopyrylium non substitués en position 4 réagissent par attaque nucléophile avec l'acétone pour donner les acétonyl-4 Δ^2-chromènes correspondants. Dans deux cas particuliers le même traitement conduit à la formation de perchlorates de méthyl-4 benzopyrylium; l'isolement d'intermédiaires permet d'expliquer le processus de cette réaction.

Dans une Note précédente, nous avons décrit la synthèse d'un certain nombre de sels de benzopyrylium substitués ou non en position 4 ([1]).

Au cours de recherches sur la réactivité de ces sels, nous avons été amenés à étudier l'action de l'acétone sur plusieurs d'entre eux. Kröhnke et Dickore ([2]) avaient déjà montré que l'électrophilie du noyau xanthylium est suffisante pour permettre d'effectuer la réaction avec des composés faiblement nucléophiles comme l'acétone. Cependant ces auteurs ne condensent le sel de flavylium qu'en milieu alcalin. Nous avons pensé que l'emploi d'un solvant tel que le diméthylsulfoxyde (solvatant spécifique des cations) pouvait malgré tout permettre, par fixation de la charge positive sur un site particulier, leur attaque en milieu neutre par un nucléophile faible tel que l'acétone.

En effet, un simple chauffage à ébullition pendant 1 mn des perchlorates de phényl-3 flavylium et de benzo-5.6 phényl-3 flavylium dans le mélange acétone/DMSO permet d'obtenir, avec d'excellents rendements, les acétonyl-4 flavènes-2 correspondants.

De même, les perchlorates de benzopyrylium 1 *a* et 1 *b* conduisent aux dérivés d'addition de type Δ^2-chromène 2 *a* et 2 *b* (Rdt 70-90 %).



L'acétophénone, dans les mêmes conditions, réagit avec 1 *a* pour donner le phénacyl-4 chromène correspondant (F 174°C).

La structure de ces composés nouveaux est établie de façon sure par la microanalyse, la spectrométrie de masse, d'infrarouge et de RMN. C'est l'étude des spectres de RMN qui définit la position en 4 du groupement acétonyle. On observe pour tous les dérivés d'addition obtenus les signaux $—CH_2—$ et $—CH_3$ attendus et un couplage entre le proton benzylique H-4 et le $—CH_2—$.

Par exemple, l'acétonyl-4 phényl-3 Δ^2-flavène F 102°C ($CDCl_3$, TMS en référence interne) présente les signaux :

3p(s) $—CH_3$, $\delta = 1,85.10^{-6}$; 2p(d) $—CH_2—$, $\delta = 2,73.10^{-6}$ (J = 6 Hz);
1p(t) —H en 4, $\delta = 4,45.10^{-6}$ (J = 6 Hz).

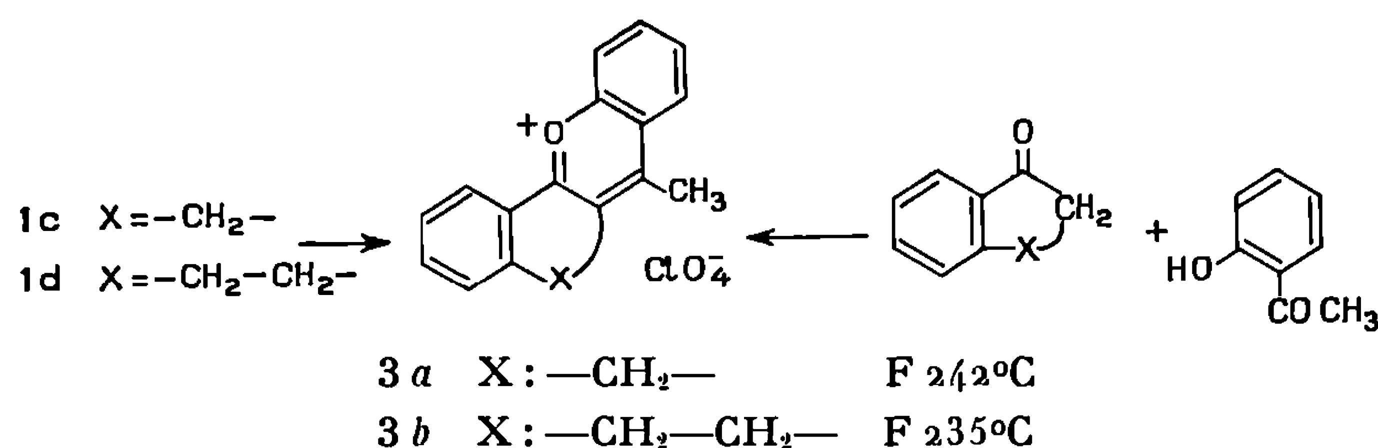
L'étude des couplages en RMN permet donc, dans ces cas, de lever l'indétermination sur la position la plus réactive (2 ou 4) des sels de flavylium; cette réactivité est en effet très controversée dans la littérature [(3), (4)].

Notons que la plupart des dérivés d'addition du type 2 redonnent les perchlorates de départ par simple ébullition pendant quelques minutes dans une solution acétique d'acide perchlorique anhydre.

Cependant, un comportement différent est observé pour les deux composés 1 *c* et 1 *d*.

En effet, leur traitement par le mélange acétone/DMSO conduit, non pas aux acétonyl-4 chromènes, mais aux perchlorates de méthyl-4 benzopyrylium 3 *a* et 3 *b*.

Leur structure est prouvée sans ambiguïté par comparaison avec des échantillons authentiques préparés directement selon notre procédé (1) par condensation de l'α-indanone ou l'α-tétralone avec l'*o*-hydroxyacétophénone.

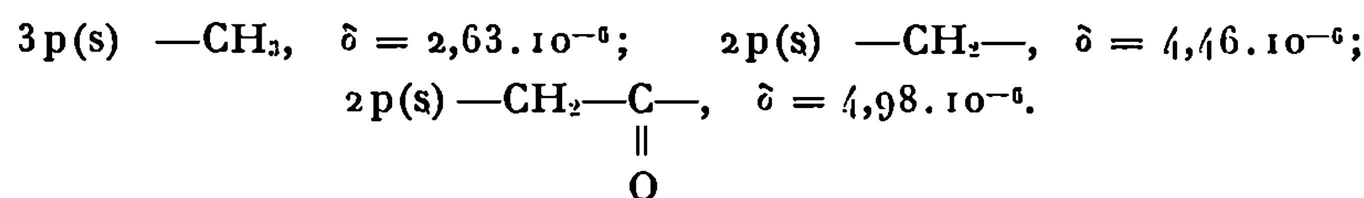


3 *a* X : $—CH_2—$ F 242°C
3 *b* X : $—CH_2—CH_2—$ F 235°C

En modifiant quelque peu les conditions expérimentales, il nous a été possible d'isoler quelques étapes intermédiaires de cette réaction.

C'est ainsi que 1 *c* traité à froid dans le mélange acétone/DMSO (3/1) donne un produit amorphe 4 *a* qui, repris par une solution acétique d'acide perchlorique anhydre, conduit à un perchlorate parfaitement cristallisé répondant à la structure 5 *a* (F 203°C; Rdt global 80 %). Son spectre

de RMN, effectué dans $CDCl_3 + TFA$, référence interne TMS, présente les signaux suivants :

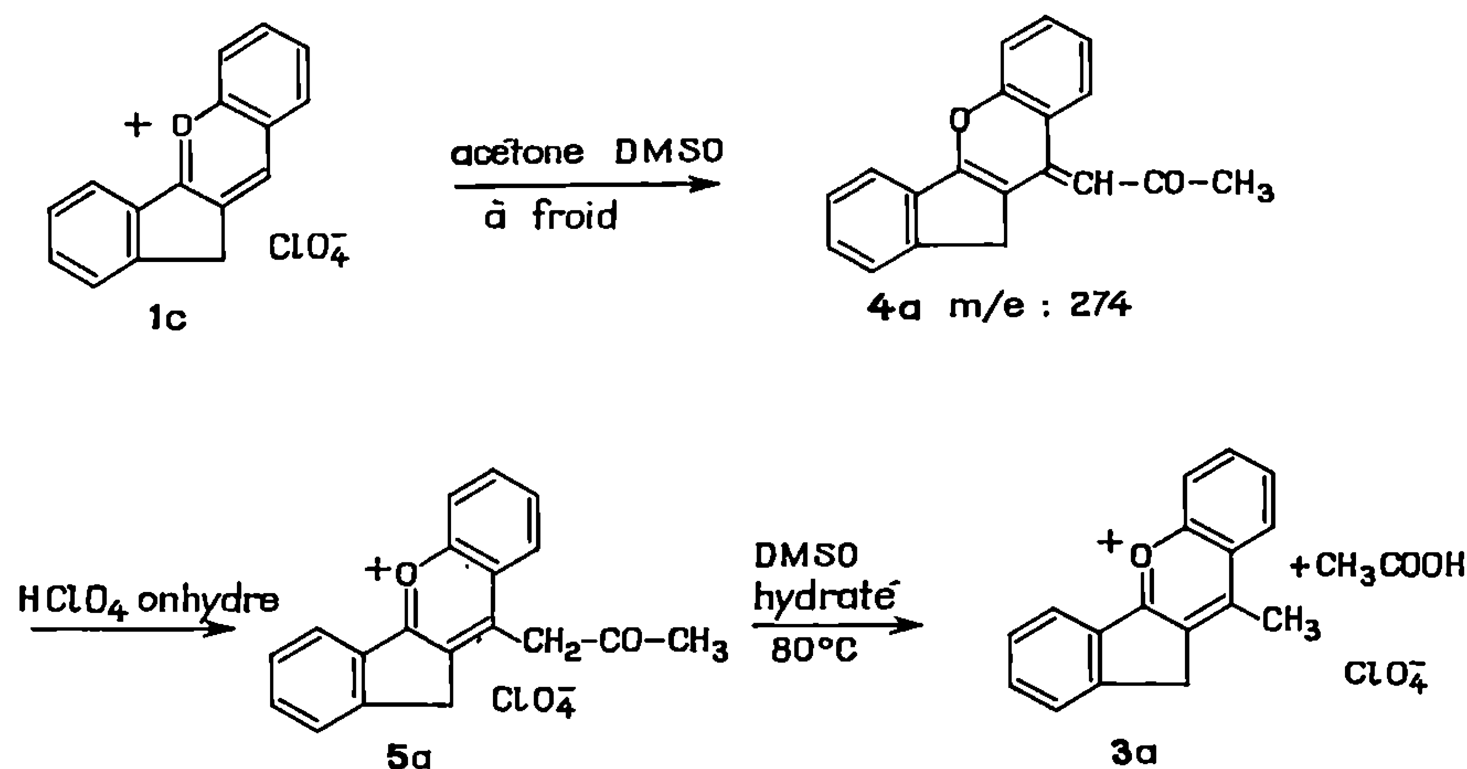


3 p(s) $—CH_3$, $\delta = 2{,}63.10^{-6}$; 2 p(s) $—CH_2—$, $\delta = 4{,}46.10^{-6}$;
2 p(s) $—CH_2—C(=O)—$, $\delta = 4{,}98.10^{-6}$.

Un très court chauffage au bain-marie de 5 *a* en solution dans du DMSO donne le méthyl-4 benzopyrylium attendu 3 *a* (Rdt 45 %). Le même résultat est obtenu si l'on remplace le DMSO par une solution aqueuse d'acide perchlorique à 70 %.

La structure de 4 *a* est établie par ses propriétés spectrales (en particulier son spectre de masse qui présente le pic moléculaire à *m/e* 274 et les fragmentations en accord avec la structure proposée) et sa transformation aisée en 5 *a* avec transfert d'un proton au moyen de l'acide perchlorique anhydre.

Le passage du dérivé acétonylé attendu à l'acétonylidène 4 *a* correspondant a également été mis en évidence dans la série analogue du phénacyl flavène ([4]) par Van Allan et coll.



La coupure du perchlorate 5 *a* en méthyl-4 benzopyrylium 3 *a* est semblable à celle effectuée d'une manière indépendante par Simalty et coll. ([5]) dans la série des sels de pyrylium-2.4.6 trisubstitués au moyen d'une solution aqueuse d'acide perchlorique.

Il semble donc que l'obtention des dérivés acétonylés ou des sels de méthyl-4 benzopyrylium soit fonction de la structure des perchlorates de départ. C'est pourquoi une série d'études est en cours pour préciser les relations qui existent entre la structure des sels de benzopyrylium et leurs réactivités.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) J. ANDRIEUX, J. AKNIN, C. DESCHAMPS-VALLET et D. MOLHO, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 90.

(2) F. KRÖHNKE et K. DICKORE, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 46.

(3) D. W. HILL et R. R. MELHUISH, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1161.

(4) J. A. VAN ALLAN, G. A. REYNOLDS et T. H. REGAN, *J. org. Chem.*, 32, 1967, p. 1897.

(5) M. SIMALTY, Communication personnelle, et H. KHEDIJA, *Thèse Doctorat* 3e *cycle*, Paris, 18 juin 1970.

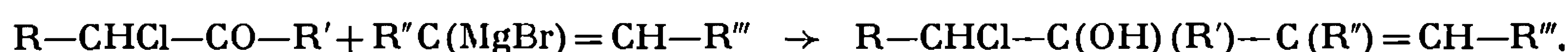
(*Laboratoire de Chimie*
du Muséum national d'Histoire naturelle,
63, *rue de Buffon*,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de quelques α-aminoalcools α'-éthyléniques à fonction amine secondaire.* Note (*) de MM. **Jean Huet**, **Hervé Bouget** et **Jean Sauleau**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation de chlorhydrines-1.2 α-éthyléniques et d'amines primaires conduit dans de bonnes conditions à divers α-aminoalcools α'-éthyléniques à fonction amine secondaire.

1. Préparation des chlorhydrines-1.2 éthyléniques. — On condense à température inférieure à 5°C, au sein de l'éther anhydre [1] la chloracétone ou l'α-chlorobutanal [2] avec des organomagnésiens vinyliques. Cette réaction conduit, après hydrolyse par une solution saturée glacée de NH_4Cl, aux chlorhydrines dont la distillation doit être effectuée à température la plus basse possible. La pureté est vérifiée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne à l'apiezon L.

Tableau I.

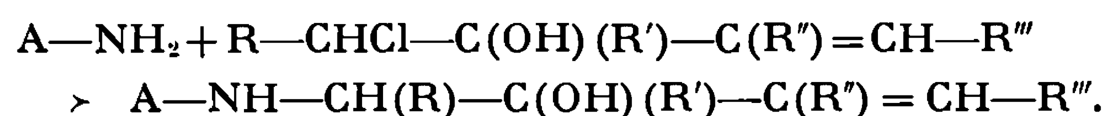


$$\text{R—CHCl—CO—R'} + \text{R''C(MgBr)=CH—R'''} \rightarrow \text{R—CHCl—C(OH)(R')—C(R'')=CH—R'''}.$$

R.	R'.	R''.	R'''.	$\acute{E}_p$.	n_D^t.	d_t.	Rdt (%).
(a) C_2H_5.....	H	H	H	$73/_{18}$	$1,4635/_{24}$	$1,0436/_{24}$	56
C_2H_5.....	H	CH_3	H	$76\text{-}77/_{16}$	$1,4680/_{19}$	$1,0331/_{19}$	62
(a) C_2H_5.....	H	H	CH_3	$79\text{-}80/_{11}$	$1,4700/_{20}$	$1,023/_{20}$	72
H......	CH_3	H	H	$49/_{17}$	$1,4608/_{19}$	$1,0592/_{19}$	42
H......	CH_3	CH_3	H	$67/_{27}$	$1,4676/_{20}$	$1,0521/_{20}$	44
(a) H......	CH_3	H	CH_3	$64/_{20}$	$1,4679/_{19,5}$	$1,047/_{19,5}$	40

(a) Déjà signalées dans la littérature [(3), (4)].

2. Préparation des aminoalcools. — Selon la réaction



$$\text{A—NH}_2 + \text{R—CHCl—C(OH)(R')—C(R'')=CH—R'''}$$
$$\rightarrow \text{A—NH—CH(R)—C(OH)(R')—C(R'')=CH—R'''}.$$

Aucun produit de bicondensation, ni de réarrangement allylique, n'a été observé. Les contrôles de pureté ont été effectués par chromatographie en phase gazeuse (Carbowax 20 M et SE 30) et les structures vérifiées par spectrographie infrarouge et résonance magnétique nucléaire.

A. *Amines à faible point d'ébullition.* — A l'autoclave, à 120-130°, les amines primaires réagissent sur les chlorhydrines (rapport molaire 6-8/1)

en présence d'éthanol à 95° pour conduire aux aminoalcools correspondants.

TABLEAU II.

R.	R'.	R''.	R'''.	A.	$É_p$.	n_D^t.	d_4^t.	Rdt (%).
C_2H_5...	H	H	H	C_2H_5	$43\text{-}44/_{0,6}$	$1,4568/_{21}$	$0,8956/_{21}$	76
C_2H_5...	H	CH_3	H	CH_3	$84/_{12}$	$1,4649/_{19}$	$0,9134/_{19}$	76
C_2H_5...	H	CH_3	H	C_2H_5	$48/_{0,6}$	$1,4605/_{20,5}$	$0,8961/_{20,5}$	72
C_2H_5...	H	CH_3	H	$n\text{-}C_4H_9$	$61\text{-}62/_{0,5}$	$1,4601/_{20}$	$0,8854/_{20}$	84
[b] C_2H_5...	H	H	CH_3	CH_3	$90/_{11}$	–	–	86
[c] C_2H_5...	H	H	CH_3	C_2H_5	$50/_{0,3}$	–	–	93
H....	CH_3	CH_3	H	CH_3	$62/_{12}$	$1,4582/_{10}$	$0,9069/_{19}$	69
H....	CH_3	CH_3	H	C_2H_5	$65/_9$	$1,4530/_{19,5}$	$0,8887/_{19,5}$	70
H....	CH_3	H	CH_3	CH_3	$63/_9$	$1,4610/_{20}$	$0,9109/_{20}$	80
H....	CH_3	H	CH_3	C_2H_5	$68/_9$	$1,4553/_{10}$	$0,8880/_{19}$	61
H....	CH_3	H	CH_3	$n\text{-}C_3H_7$	$81/_9$	$1,4539/_{20}$	$0,8841/_{20}$	70
H....	CH_3	H	CH_3	$n\text{-}C_4H_9$	$59\text{-}60/_{0,6}$	$1,4562/_{20}$	$0,8781/_{20}$	70

[b] F 63°; [c] F 47°.

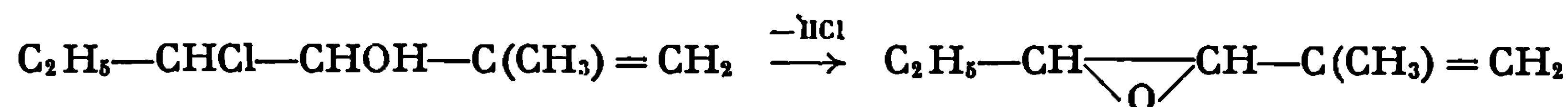
B. *Amines peu volatiles.* — On emploie la technique de Campbell et Campbell [5], utilisée plus récemment à Lattes et coll. [6] : chauffage à reflux dans l'éthanol à 50 % en présence de $NaHCO_3$.

TABLEAU III.

R.	R'.	R''.	R'''.	A.	$É_p$.	n_D^t	d_4^t.	Rdt (%).
C_2H_5...	H	H	H	C_6H_5	$114/_{0,6}$	$1,5518/_{21}$	$1,0258/_{21}$	44
C_2H_5...	H	CH_3	H	C_6H_5	$108\text{-}109/_{0,5}$	$1,5471/_{20,5}$	$1,0182/_{20,5}$	21
[d] C_2H_5...	H	H	CH_3	C_6H_5	$117\text{-}118/_{0,25}$	–	–	70
H....	CH_3	H	H	C_6H_5	$105\text{-}106/_{0,5}$	$1,5610/_{20,5}$	$1,0507/_{20,5}$	66
H....	CH_3	CH_3	H	C_6H_5	$99/_{0,15}$	$1,5571/_{22}$	$1,041/_{22}$	60
H....	CH_3	H	CH_3	C_6H_5	$105\text{-}106/_{0,25}$	$1,5593/_{20}$	$1,0402/_{20}$	53
H....	CH_3	CH_3	H	$p\text{-}CH_3\text{—}C_6H_4$	$100/_{0,2}$	$1,5490/_{21,5}$	$1,0203/_{21,5}$	73
C_2H_5...	H	CH_3	H	$n\text{-}C_4H_9$	$61\text{-}62/_{0,6}$	$1,4600/_{20}$	$0,8854/_{20}$	46

[d] F 29°.

Dans le cas de la *n*-butylamine ($É_{760}$ 77°), les deux protocoles A et B sont utilisables. On constate une amélioration du rendement à l'autoclave (méthode A), cette différence est due à la formation d'époxyde :



$$C_2H_5\text{—CHCl—CHOH—C}(CH_3)=CH_2 \xrightarrow{-HCl} C_2H_5\text{—CH}\underset{O}{\diagdown\!\!\diagup}\text{CH—C}(CH_3)=CH_2$$

qui ne réagit pas sur l'amine dans les conditions opératoires B.

Cet époxyde a été aussi isolé (Rdt 43 %) du mélange réactionnel de cette chlorhydrine et de l'aniline, ce qui explique le faible rendement en aminoalcool observé dans ce cas.

L'influence de la nature de l'amine sur la formation d'époxydes et les réactivités comparées des chlorhydrines et époxydes seront envisagées dans un mémoire ultérieur ainsi que l'utilisation de l'ammoniac.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) H. Normant et C. Crisan, Communication personnelle.
(2) H. C. Brown et A. B. Ash, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4023.
(3) H. Normant, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1435.
(4) H. Normant et C. Crisan, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1946.
(5) K. N. Campbell et B. K. Campbell, *Proc. Ind. Acad. Se.*, 49, 1939, p. 101.
(6) Dao Huy-Giao, A. Verdier et A. Lattes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2338.

(*Laboratoire de Chimie pharmaceutique,*
Faculté Mixte de Médecine
et de Pharmacie,
boulevard du Professeur-Léon-Bernard,
35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formation de particules de carbone par craquage thermique de benzène.* Note (*) de MM. **Gilles Prado**, **André Eckhardt** et **Jacques Lahaye**, présentée par M. Maurice Letort.

Les auteurs ont étudié, à 1110°C, dans un système à courant gazeux, la formation de particules de carbone, au cours du craquage thermique de benzène dilué dans de l'azote.

Ils ont montré que, dans l'intervalle de concentration en benzène étudié, le diamètre des particules croît linéairement avec la concentration. D'autre part, il apparaît un temps critique de séjour dans le réacteur, temps au-dessous duquel la particule n'est pas formée et au-dessus duquel son diamètre demeure constant, dans l'intervalle des durées de réaction étudié.

Les noirs de carbone sont préparés par combustion incomplète ou par décomposition thermique d'hydrocarbures liquides ou gazeux. De nombreuses théories de la formation des carbones ont été proposées; toutefois, comme le signalent H. B. Palmer et C. F. Cullis ([1]), ces théories présentent plutôt le caractère de modèles chimiques qualitatifs.

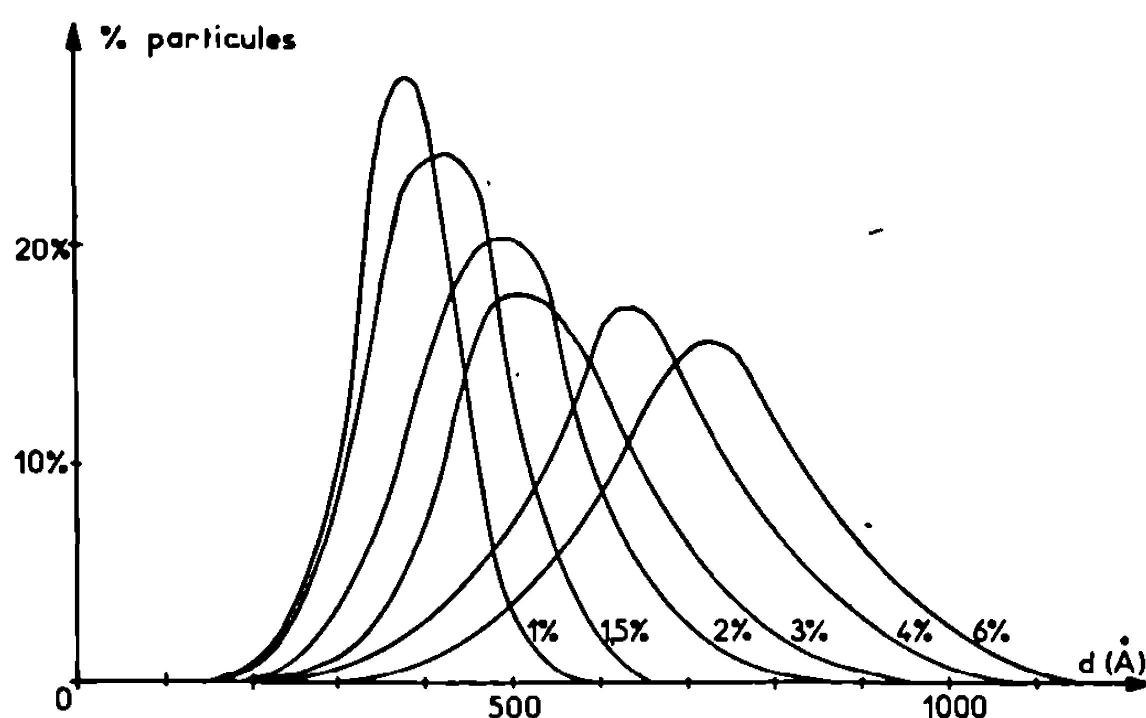


Fig. 1. — Courbes de répartition des diamètres des particules. (durée de séjour dans le réacteur : 0,48 s).

L'absence d'un modèle satisfaisant semble essentiellement due à la difficulté d'étudier des réactions susceptibles de transformer, en quelques fractions de seconde, un hydrocarbure simple en particules renfermant 10^4 à 10^6 atomes de carbone.

Nous nous sommes proposés d'étudier le mode de formation de particules de carbone à partir d'un système chimique particulièrement simple

et bien défini. A cet effet, nous avons choisi le craquage thermique de benzène dilué dans l'azote. Le mélange est pyrolysé dans un appareil à courant gazeux dont le principe de fonctionnement a été décrit par ailleurs [(2), (3)]. Au cours de cette étude la température de réaction a été maintenue à 1110°C. Nous avons déterminé l'influence, sur la taille

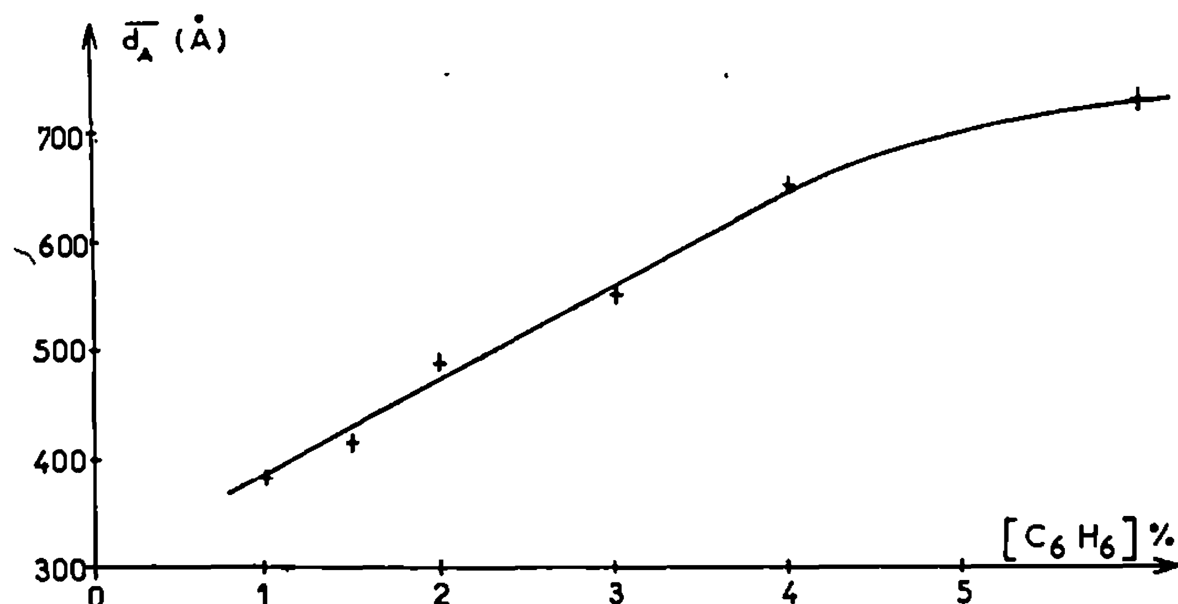


Fig. 2. — Influence de la concentration en benzène sur le diamètre arithmétique moyen des particules.

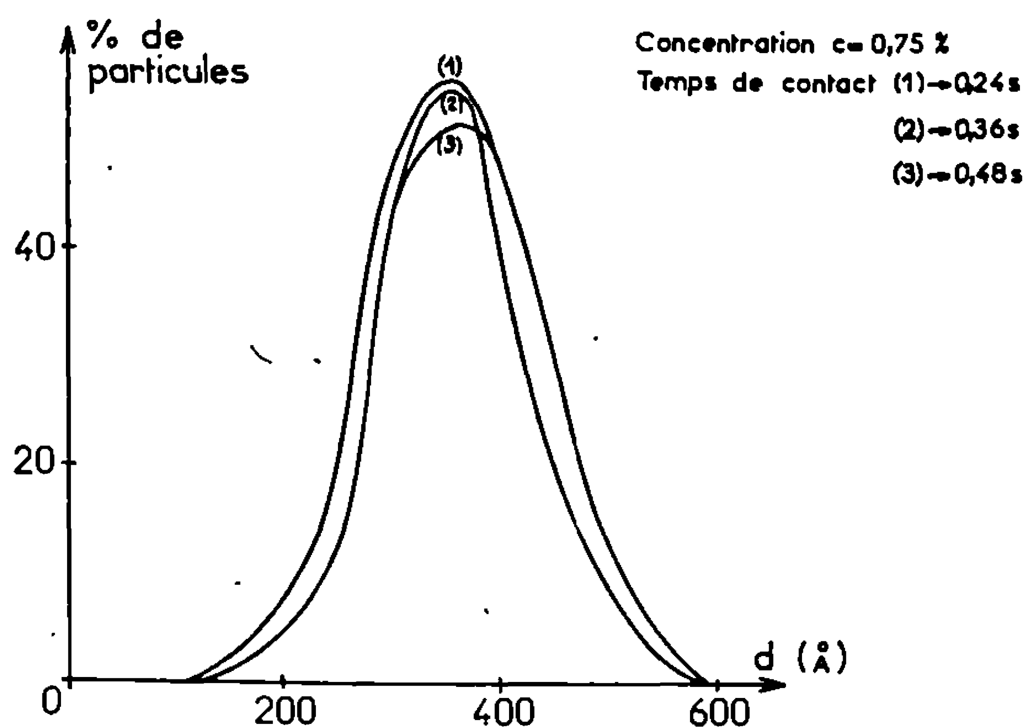


Fig. 3. — Courbes de répartition des diamètres des particules.

des particules, de la concentration en benzène dans le mélange gazeux, ainsi que l'influence de son temps de séjour dans le réacteur.

Les courbes de répartition des diamètres des particules obtenues, pour une durée de réaction de 0,48 s et des concentrations en benzène comprises entre 1 et 6 % en volume, sont représentées sur la figure 1. On constate que le diamètre le plus fréquent croît avec la concentration en hydrocarbure. D'autre part, la dispersion des diamètres des particules est de plus en plus grande à mesure que la concentration en benzène augmente.

Sur la figure 2, nous avons porté le diamètre arithmétique moyen $\bar{d}_A$ des particules en fonction de la concentration en hydrocarbure; $\bar{d}_A$ est

défini par la relation $\bar{d}_A = \sum n_i d_i \Big/ \sum n_i$, n_i représentant le nombre de particules de diamètre d_i. Nous constatons que $\bar{d}_A$ augmente linéairement dans le domaine de concentration compris entre 1 et 4 % en volume.

Les résultats de l'étude de l'influence de la durée de séjour du mélange gazeux dans le réacteur, sur la taille des particules ont été résumés dans le tableau suivant.

TABLEAU.

Temps (s).	Concentration en benzène (%). 0,25.	0,50.	0,75.	1,00.
0,04....	(A)	(A)	(A)	(B)
0,12....	(A)	(B)	(B)	(B)
0,24....	(A)	$\bar{d}_A$ = 326 Å $\bar{d}_S$ = 353 Å S = 85 m²/g	$\bar{d}_A$ = 367 Å $\bar{d}_S$ = 393 Å S = 82,5 m²/g	$\bar{d}_A$ = 414 Å $\bar{d}_S$ = 444 Å S = 73,1 m²/g
0,36....	(A)	$\bar{d}_A$ = 307 Å $\bar{d}_S$ = 333 Å S = 97,4 m²/g	$\bar{d}_A$ = 340 Å $\bar{d}_S$ = 370 Å S = 87,8 m²/g	$\bar{d}_A$ = 430 Å $\bar{d}_S$ = 461 Å S = 70,3 m²/g
0,48....	$\bar{d}_A$ = 239 Å $\bar{d}_S$ = 269 Å S = 120,6 m²/g	$\bar{d}_A$ = 295 Å $\bar{d}_S$ = 325 Å S = 101 m²/g	$\bar{d}_A$ = 380 Å $\bar{d}_S$ = 408 Å S = 79,5 m²/g	$\bar{d}_A$ = 408 Å $\bar{d}_S$ = 433 Å S = 74,9 m²/g

(A) : Particules non formées.
(B) : Particules mal formées.

Ces résultats mettent en évidence les deux points suivants : d'une part, pour chaque concentration étudiée, existe une durée de réaction critique au-dessous de laquelle les particules de carbone ne sont pas formées ou sont mal formées (contours mal définis); d'autre part, lorsque la durée de réaction augmente, le diamètre arithmétique moyen demeure sensiblement constant, aux erreurs expérimentales près. La figure 3 illustre cette observation.

Ces résultats signifient que la particule conserve au cours du temps une taille égale ou très voisine de celle qu'elle avait au moment de sa formation. La formation de particules de carbone apparaît donc, pour le système choisi, dans les domaines de concentration et de temps étudiés, comme un processus discontinu.

(*) Séance du 27 juillet 1970.

(1) H. B. PALMER et C. F. CULLIS, *Chemistry and Physics of Carbon*, 1965, p. 265-325.
(2) H. B. PALMER, J. LAHAYE et K. C. HOU, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 348.
(3) J. LAHAYE, J. MÉNARD et J. B. DONNET, *J. Chim. Phys.*, numéro spécial, avril 1969, p. 92.

(Centre de Recherches sur la Physico-chimie des Surfaces Solides, C. N. R. S., 24, avenue du Président-Kennedy, 68-Mulhouse, Haut-Rhin.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique de la corrosion sèche du zirconium pulvérulent et en plaques par le sulfure d'hydrogène.* Note (*) de MM. SERGE TOESCA et JEAN-CLAUDE COLSON, présentée par M. Maurice Letort.

La sulfuration du zirconium pulvérulent ou en plaques conduit entre 530 et 790°C sous 1 à 150 Torr de sulfure d'hydrogène au disulfure ZrS_2 non stœchiométrique par défaut d'anions. La vitesse globale de la transformation est fixée par la diffusion moléculaire du sulfure d'hydrogène dans la couche de sulfure poreuse.

Les travaux relatifs à la préparation et à l'étude structurale des phases sulfurées du zirconium sont relativement peu nombreux [(1), (2)]. Seul un travail récent de G. N. Doubroskaïa (3) précise la nature et les propriétés caractéristiques du sulfure obtenu par action du sulfure d'hydrogène. La cinétique de sulfuration semble n'avoir fait l'objet d'aucune étude détaillée. C'est pourquoi nous l'avons entreprise en mettant en œuvre les techniques habituellement utilisées (4).

Nous avons étudié deux échantillons de zirconium pulvérulent et un troisième en plaque : A pulvérulent, origine « Serlabo », pureté 99,5 %, diamètre moyen 6 μ, aire B. E. T. 0,19 $m^2.g^{-1}$. B pulvérulent, origine « Alfa Inorganics », pureté 99,9 %, diamètre moyen 32 μ, aire B. E. T. de l'ordre de 0,01 $m^2.g^{-1}$. C en plaque, origine « Alfa Inorganics », pureté 99,98 %, épaisseur $2,47.10^{-2}$ mm.

On peut admettre pour les échantillons A et B que statistiquement les grains possèdent une symétrie sphérique. La porosité de départ peut être considérée comme nulle.

L'examen au microscope électronique à balayage montre qu'une fine pellicule d'oxyde recouvre le métal mais que celle-ci est fissurée. Sa présence ne doit pas perturber notablement le début de la réaction car il est connu qu'au-dessus de 500°C cette couche se dégrade et n'empêche plus la corrosion du métal (5).

La sulfuration des trois échantillons a été effectuée dans le domaine de température allant de 530 à 790°C et pour des pressions variant de 1 à 150 Torr de sulfure d'hydrogène.

L'étude radiocristallographique permet d'établir que l'on forme uniquement le disulfure ZrS_2 de couleur brun violacé; le diagramme de diffraction de rayons X est identique à celui donné par F. K. Mc Taggart (2). L'analyse chimique montre que la formule brute du sulfure obtenu est $ZrS_{1,85}$, il s'agit donc d'une forme non stœchiométrique de ZrS_2 par défaut d'anions. L'étude de la conductivité du sulfure a permis d'établir qu'il s'agit bien d'un semi-conducteur de type N, ce qui est conforme aux travaux antérieurs (3).

La transformation envisagée correspond à une expansion théorique du solide $\Delta = 2,91$. Les aires B. E. T. des différents échantillons sont élevées : pour A, $1,3\ m^2.g^{-1}$ et pour B, $1,7\ m^2.g^{-1}$. L'observation au microscope électronique explique ce résultat; on constate en effet que la couche de sulfure formée est poreuse (*fig.* 1 et 2), ce que confirme les travaux de G. N. Doubrovskaïa (3).

Du point de vue cinétique, on constate (pour les échantillons A et B) que les courbes de marche de réaction $\alpha = f(t)$ (*fig.* 3) possèdent une allure

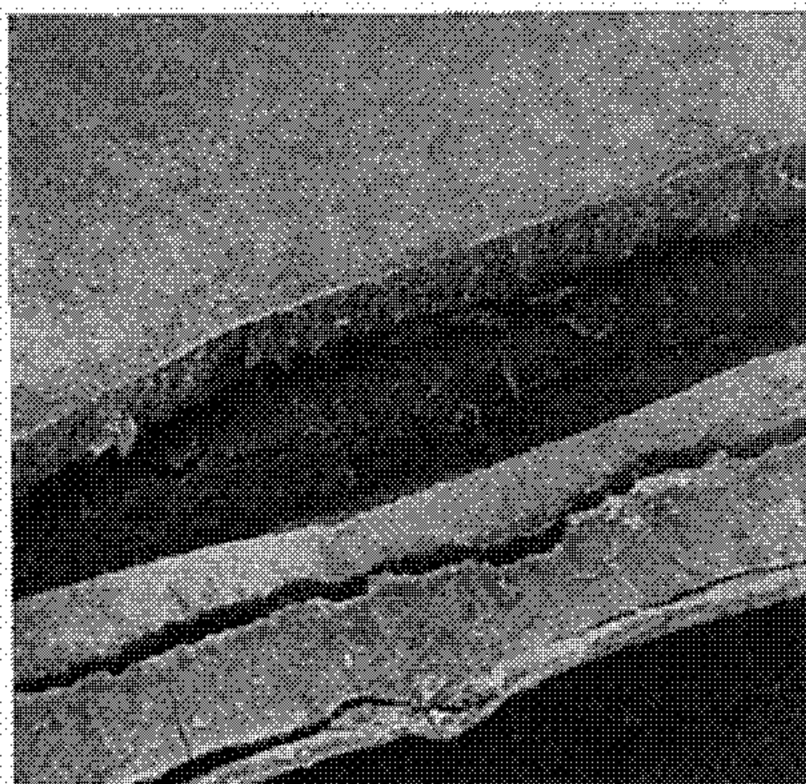


Fig. 1.

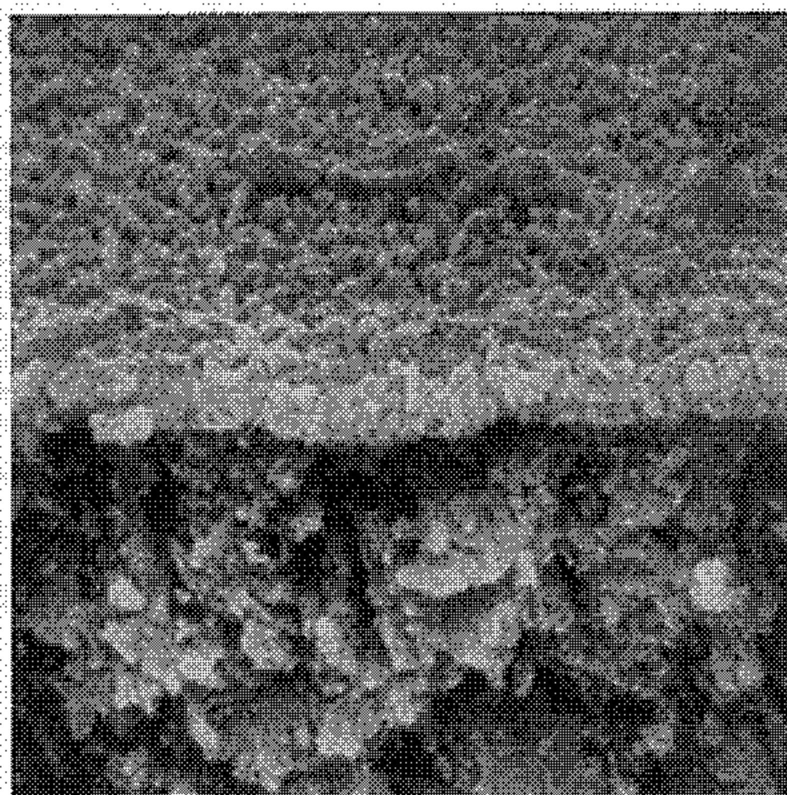


Fig. 2.

Fig. 1. — Coupe d'une plaque de l'échantillon C partiellement sulfuré, $\alpha = 0,25$, vu au microscope électronique à balayage. (G × 4 400.)

Fig. 2. — Détail de la couche de sulfure formée sur l'échantillon C observé au microscope électronique à balayage. (G × 9 900.)

parabolique mais on note qu'au-dessous de 650°C la réaction est anormalement lente jusqu'au taux de conversion 0,15. Cette anomalie doit être attribuée à la mince couche d'oxyde qui est décollée du métal au début de la sulfuration. L'attaque commence à travers les nombreuses fissures provoquées par la mise en température sous vide (5).

Dans ces conditions, l'allure des courbes $\alpha = f(t)$ doit s'expliquer par un processus de diffusion, mais il ne s'agit pas, comme pour de nombreux autres métaux déjà étudiés [(4), (6), (7)] d'une diffusion ionique puisque la couche de sulfure n'est pas protectrice, la porosité de celle-ci apparaissant sur les figures 1 et 2. D'autre part, la loi de pression ne présente pas l'allure classique obtenue dans les cas précédents [(4), (6), (7)]; nous avons ici une loi du type $V = kP$.

Enfin l'addition de pressions partielles croissantes d'hydrogène dans le sulfure d'hydrogène provoque une diminution sensible de la vitesse globale de la transformation.

Ces observations nous ont conduits à admettre comme processus déterminant la diffusion moléculaire du sulfure d'hydrogène dans la couche poreuse de ZrS_2, sauf en fin de réaction où l'on constate un ralentissement de la vitesse de transformation que l'on peut attribuer à l'hydrogène libéré à l'interface interne qui doit diffuser en sens opposé du sulfure d'hydrogène. La diffusion moléculaire reste prépondérante jusqu'au taux de conversion $\alpha = 0{,}8$, les courbes étant transformables par affinité parallèlement à l'axe du temps l'une en l'autre jusqu'à cette valeur [8].

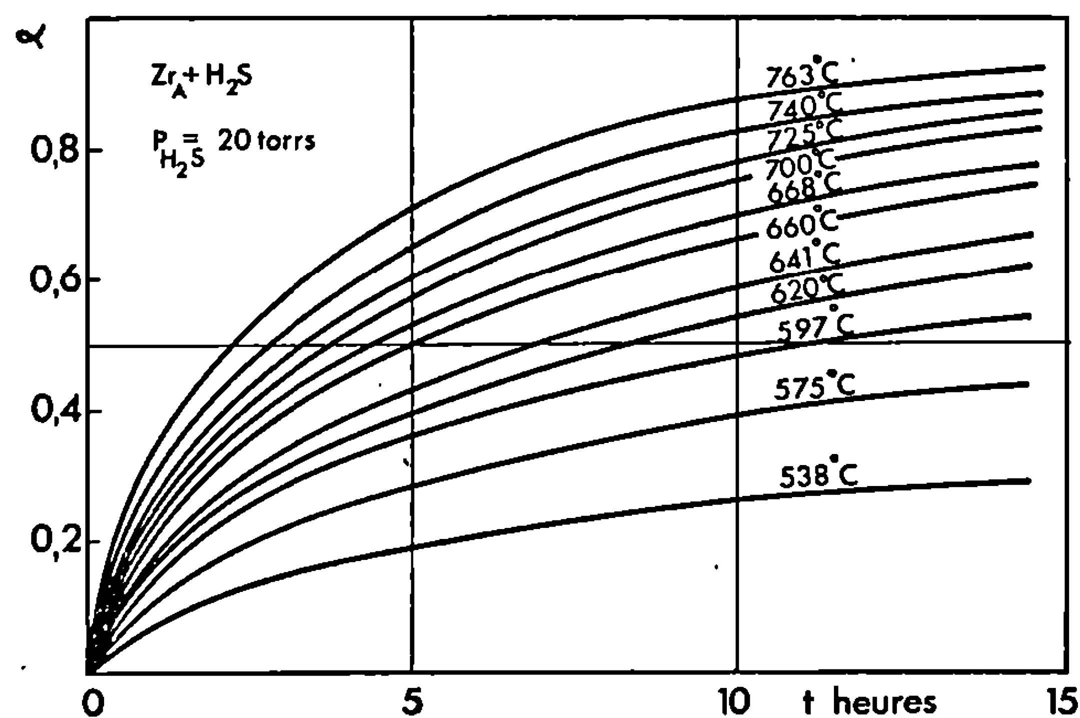


Fig. 3. — Courbes $\alpha = f(t)$ pour l'échantillon A.

Dans le même intervalle de α, il est possible de transformer en droites les courbes $\alpha = f(t)$ en représentant :

$$\text{(1)} \qquad F(\alpha) = \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{\Delta - 1}[1 + \alpha(\Delta - 1)]^{\frac{2}{3}} = kt.$$

Nous avons établi que, dans ce cas :

$$\text{(2)} \qquad k = \frac{2 D \gamma M}{n \rho r_0^2},$$

avec :

γ, concentration molaire de gaz à l'interface externe;

ρ, masse volumique du métal;

M, masse atomique du métal;

n, nombre de moles de sulfure d'hydrogène qui réagissent avec un atome de métal, ici $n = 2$;

r_0, rayon moyen des grains de métal;

Δ, coefficient d'expansion réel que nous avons pris ici, après avoir essayé empiriquement plusieurs valeurs pour tenir compte de la porosité, égal à 3.

Il convient, d'autre part, d'introduire dans ce terme la loi de variation de la constante de diffusion D en fonction de la température qui est du type de la loi d'Arrhénius.

L'expression générale est donc :

$$k = \frac{MD_0P}{\rho r_0^2 R}\left(\frac{e^{-\frac{E}{RT}}}{T}\right). \tag{3}$$

Pour déterminer l'énergie d'activation E de ce processus, il faut donc représenter $\log K + \log T = f(1/T)$ et nous avons trouvé alors $E = 19$ kcal.mole^{-1}.

Il faut noter, d'autre part, que la constante globale de vitesse est approximativement proportionnelle à la pression de sulfure d'hydrogène, ce qui est en accord avec l'expression (3).

Les résultats obtenus sur le zirconium en plaque (échantillon C) confirment parfaitement le mécanisme proposé.

La loi générale permettant de décrire les courbes $\alpha = f(t)$ est du même type que précédemment ramenée au cas simple d'un plan. La loi de pression demeure la même et l'énergie d'activation toujours de 19 kcal.mole^{-1}.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) W. Biltz, E. S. Trotzer et K. Meisel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 242, 1939, p. 249.
(2) Mc Taggart et A. D. Wadsley, *Austral. J. Chem.*, 11, 1958, p. 445.
(3) G. N. Doubrovskaïa et G. V. Samsonov, *Zhur Prikl. Khim.*, 1, 1967, p. 7.
(4) S. Toesca et J. C. Colson, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(5) J. Païdassi dans J. Bénard, *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 313 et 340.
(6) J. C. Colson, D. Delafosse et P. Barret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 146.
(7) C. Mathiron, J. C. Colson et P. Barret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 427.
(8) P. Barret, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 944.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

RADIOCHIMIE. — *Polarographie de l'actinium.*

Note (*) de M. **François David** (1), transmise par M. Georges Champetier.

La méthode de « polarographie radiochimique » a été appliquée en milieu perchlorique de pH 1,9 à 3,1 à l'actinium (^{228}Ac). Les polarogrammes présentent deux vagues. La première correspond à la réaction $M^{2+} \rightarrow M^0$, la seconde est probablement associée au processus $M^{3+} \rightarrow M^0$. Cette méthode permet d'observer directement la formation de Ac (II). Les valeurs des potentiels de demi-vague sont constants entre pH 2,5 et 3,1. Le potentiel du couple Ac^{3+}/Ac^{2+} a été calculé.

Récemment, nous avons rapporté (2) des résultats polarographiques relatifs à Am, Cm et Cf ainsi qu'à Eu, Gd et Yb obtenus en milieu perchlorique de pH 1 à 6 par la méthode de polarographie radiochimique (3). Pour tous ces éléments les polarogrammes présentent deux vagues. La première correspond à la réaction réversible : $M^{2+} + 2\bar{e} + Hg \rightleftharpoons M(Hg)$, ce qui met en évidence l'existence d'un état bivalent de ces éléments, en solution aqueuse. La deuxième vague observée correspond à un processus irréversible qui pourrait être la réaction $M^{3+} \rightarrow M^0$.

Ces résultats nous ont encouragé à entreprendre des expériences sur l'actinium selon la même méthode. En effet, dès 1961, Bouissières, Haïssinsky et Legoux (4) ont été amenés à la suite d'expériences d'amalgamation, à poser la question de l'existence en solution aqueuse d'un état bivalent de l'actinium.

Une étude cinétique de l'amalgamation des lanthanides et des éléments de $89 \leqq Z \leqq 98$, effectuée ultérieurement a conduit à admettre pour les éléments considérés, le passage, lors de leur amalgamation, par un état bivalent. Elle a également permis d'évaluer les potentiels normaux des couples M^{3+}/M^{2+} (5).

Nous décrivons ici les premières expériences de polarographie que nous avons effectuées pour observer directement la formation de Ac(II). L'isotope utilisé est ^{228}Ac (mésothorium 2), émetteur β-γ de 6,13 h de période. Il a été isolé des produits de filiation de ^{228}Ra (mésothorium 1) et ^{226}Ra selon le procédé décrit par Hageman (6) et sa pureté radiochimique a été contrôlée par spectrométrie γ.

Les polarogrammes ont été établis en mesurant l'activité des gouttes de mercure due à l'amalgamation de l'actinium, en fonction du potentiel imposé.

Nous avons opéré sur des solutions $LiClO_4$, 0,10 M dont le pH était ajusté entre 1,9 et 3,1 par addition d'acide perchlorique; le potentiel imposé aux gouttes a varié de — 1 à — 3,2 V/E. C. S. La gélatine a été utilisée comme suppresseur de maximums.

Nous avons observé deux vagues polarographiques. Pour la première vague, le processus cathodique semble réversible à pH 3 et correspondre à la réaction $M^{2+} \rightarrow M^0$. La deuxième vague, comme pour les éléments précédemment étudiés traduit un phénomène irréversible.

L'évolution du potentiel de demi-vague, $E_{1/2}$, avec le pH est analogue pour les deux vagues. Aux pH inférieurs à 2,50, $E_{1/2}$ augmente en valeur absolue de 2,21 V/E. C. S. (pH 2,50) à 2,50 V/E. C. S. (pH 2,00) pour la première vague $[(E_{1/2})_1]$ et de 2,47 (pH 2,50) à 2,85 (pH 2,00) pour la seconde $[(E_{1/2})_2]$. Enfin entre pH 2,50 et 3,10 $(E_{1/2})_1$ et $(E_{1/2})_2$ sont sensiblement constants, soit $(E_{1/2})_1 = -2,21$ V/E. C. S. et $(E_{1/2})_2 = -2,47$ V/E. C. S.

Ces résultats sont assez semblables à ceux observés pour Eu, Gd et Yb ([2]). On remarque cependant que $(E_{1/2})_2$ dépend fortement de l'acidité pour pH $< 2,5$ dans le cas de l'actinium contrairement à Eu, Gd et Yb.

Nous avons reporté dans le tableau, les valeurs de $(E_{1/2})_1$ et de $(E_{1/2})_2$ correspondant au palier des courbes $E_{1/2} = f(\text{pH})$ pour l'actinium et les éléments précédemment étudiés. A ces valeurs expérimentales, nous avons joint les potentiels normaux E_0^{3-0} des couples M^{3+}/M^0 calculés par Latimer ainsi que les valeurs E_0^{3-2} correspondant aux couples M^{3+}/M^{2+}. Pour ces derniers, les valeurs entre parenthèses sont celles que nous avions évaluées à partir de la mesure des périodes d'amalgamation ([5]). Les valeurs de E_0^{2-0} sont déduites de E_0^{3-0} et E_0^{3-2}. Enfin, dans ce tableau, ΔE_1 et ΔE_2 représentent les différences $(E_{1/2})_1 - E_0^{2-0}$ et $(E_{1/2})_2 - E_0^{3-0}$. Tous les potentiels sont donnés en volts et rapportés à l'électrode normale à hydrogène.

TABLEAU.

— E (volts/E.N.H.).	Ac.	Am.	Cm.	Cf.	Eu.	Gd.	Yb.
$(E_{1/2})_1$	1,96	1,68	1,70	1,52	1,70	1,78	1,80
$(E_{1/2})_2$	2,22	1,91	1,91	1,91	1,86	2,04	1,91
E_0^{3-0}	2,6	2,32	–	–	2,41	2,40	2,27
E_0^{3-2}	(1,6)	(1,5)	(1,5)	(1,4)	0,42	(1,58)	0,93
E_0^{2-0}	3,1	2,75	2,79	2,59	3,40	2,81	2,94
ΔE_1	1,14	1,07	1,09	1,07	1,70	1,03	1,14
ΔE_2	0,38	0,41	–	–	0,55	0,36	0,36

On remarque que les valeurs de ΔE_1 et ΔE_2 sont sensiblement constantes pour les éléments considérés ($\Delta E_1 \simeq 1,1$ V et $\Delta E_2 \simeq 0,4$ V excepté pour l'europium, seul élément relativement stable à l'état bivalent).

La valeur de ΔE_1 est à rapprocher de celles mesurées pour les éléments alcalino-terreux (de 0,9 à 1,3 V); elle semble donc bien correspondre à une forme bivalente. Par contre, la valeur de ΔE_2 plus faible est plus proche des valeurs relatives aux éléments trivalent (pour Al, $\Delta E_2 = 0,2$ V); la valeur de ΔE_2 dépend du degré d'irréversibilité du processus cathodique.

Ces remarques nous conduisent donc à admettre que la première vague observée pour l'actinium correspond bien, comme pour Am, Cm, Cf, Eu, Gd et Yb à la réaction $M^{2+} \rightarrow M^0$ et la deuxième vague à la réaction $M^{3+} \rightarrow M^0$. De plus, les potentiels de demi-vague $(E_{1/2})_1$ et $(E_{1/2})_2$ pour l'actinium sont compatibles avec la valeur — 1,6 V du couple Ac^{3+}/Ac^{2+} calculée précédemment [5].

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) Ce travail a été effectué avec la collaboratoin technique de Pierre Rogelet.

(2) F. David, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2112.
(3) D. L. Love, *Anal. Chim. Acta*, 18, 1958, p. 73.
(4) G. Boussières, M. Haïssinsky et Y. Legoux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1028.
(5) F. David, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 1.
(6) F. Hageman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 768.

(Division de Radiochimie
de l'Institut de Physique nucléaire,
Faculté des Sciences d'Orsay,
Bât. 100,
91-*Orsay, Essonne.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la précipitation de silicium dans l'aluminium.*
Note (*) de Mme **Christiane Renon**, MM. **Jean Calvet** et **Henry Martinod**, présentée par M. Robert Legendre.

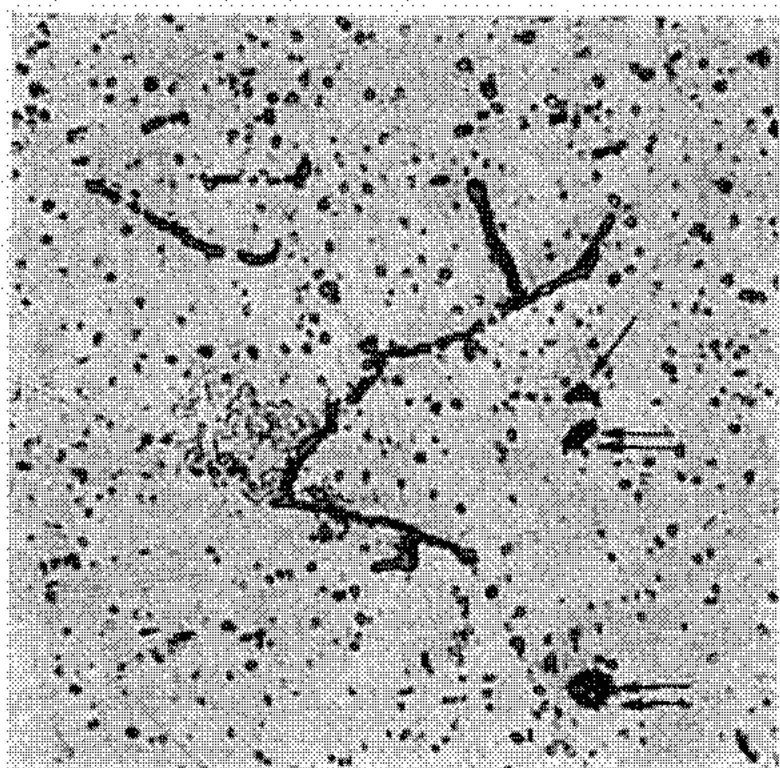
De façon générale un chauffage à température moyenne de l'aluminium non raffiné recuit fait précipiter uniquement du silicium pur, localisé sur les limites des cristaux et germant surtout aux points triples. La précipitation est renforcée par chauffage initial au-dessus de la température de recuit. Elle est accélérée et dispersée dans le métal déformé où elle germe aussi sur les sous-joints, mais moins facilement.

Des échantillons prélevés dans six tôles d'aluminium non raffiné de titre allant de 99,87 à 99,26 avec du fer et du silicium en proportions très différentes ont été recuits 3 jours à 400° puis 4 jours à 300°C. Les métaux ainsi recristallisés et stabilisés ont été soumis ensuite à des chauffages isothermes parfois très prolongés à des températures allant de 50 à 300°C, et leurs structures ont été examinées.

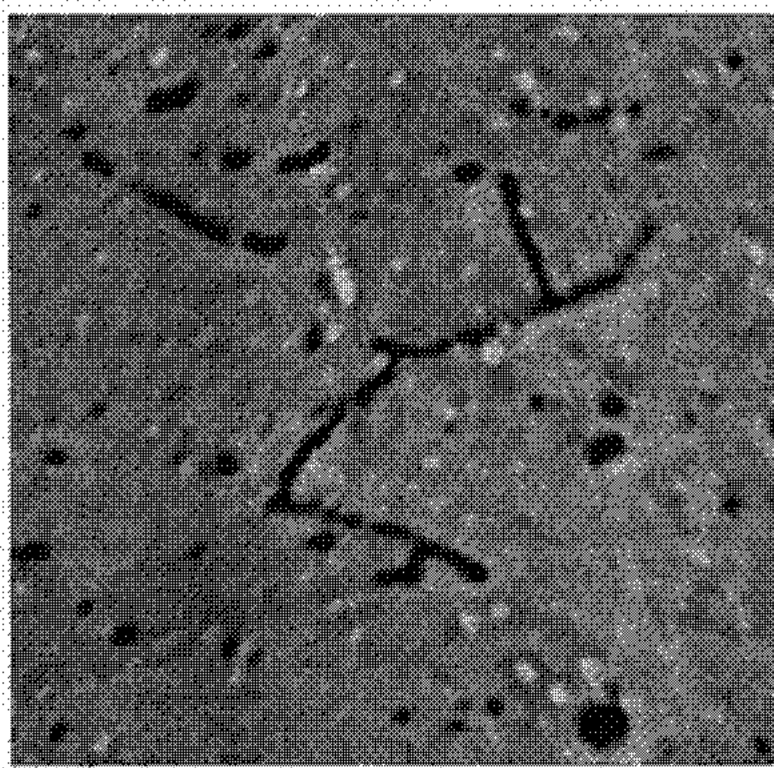
Dans tous ces échantillons on observe, dans une zone de température légèrement différente d'un métal à l'autre, une précipitation, plus ou moins rapide et importante et de morphologie assez variable, mais toujours strictement localisée sur les limites des cristaux. En faisant croître la taille des précipités par chauffage prolongé, on peut prouver à l'aide de la sonde Castaing que la phase apparue est du silicium pur.

Sur le cliché *a* on voit en effet, à côté du précipité de forme caractéristique, deux phases ternaires identifiées par les attaques micrographiques classiques. L'image *c* prouve que le précipité contient beaucoup plus de silicium que les phases ternaires, qui absorbent à peu près totalement la radiation K_{α_1} de cet élément; l'image *d* n'y montre pas de fer alors que celui-ci apparaît nettement dans les phases ternaires. Aucune phase Al-Si ne pouvant exister d'après le diagramme d'équilibre Al-Fe-Si, le précipité ne peut donc être que du silicium pur. Ce résultat est en désaccord avec les conclusions de certains auteurs [1] qui ont identifié comme étant $Al_9Fe_2Si_2$ une précipitation de même aspect dans des aluminiums de puretés comparables; d'ailleurs la solubilité quasi nulle du fer dans l'aluminium à basse température permettait d'en douter *a priori*.

La recherche du début de la précipitation a été faite au microscope optique. L'identification des très petits précipités sur les limites a été possible grâce à la mise au point préalable, selon les techniques de Jacquet [2], d'une méthode d'examen micrographique révélant au mieux le silicium présent dans la structure. L'existence sur les limites, dans ces conditions, d'une zone blanche caractéristique contiguë au microprécipité de silicium, mais beaucoup plus grande, facilitait le repérage et le dénombrement des sites de germination : ces sites sont des lieux à haute énergie superficielle



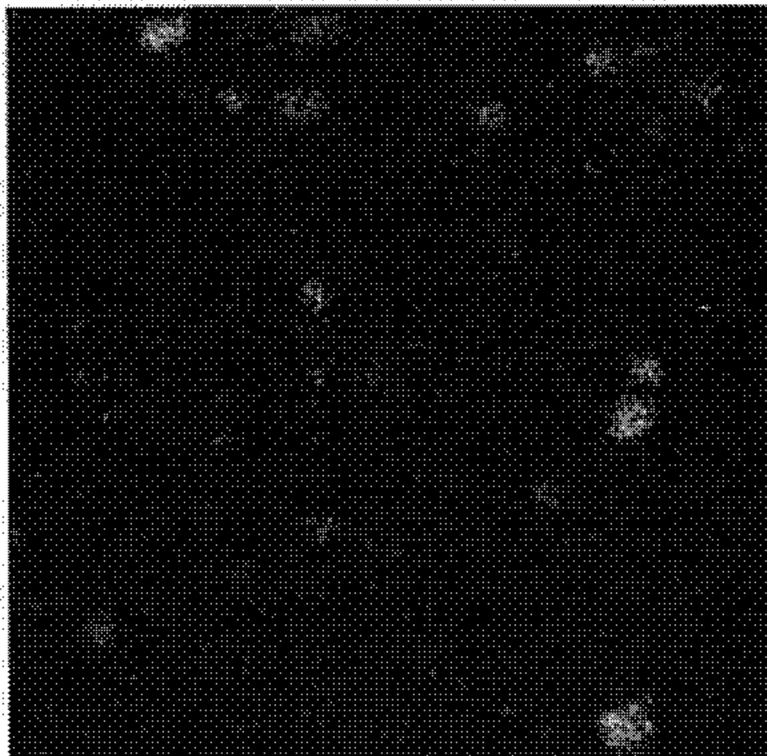
(*a*).



(*b*).



(*c*).



(*d*).

Aluminium à 0,31 % Fe-0,11 % Si chauffé 124 jours à 225°C.

(*a*) Image optique $Al_{12}Fe_3Si\downarrow$, $Al_9Fe_2Si_2\downarrow\downarrow$ (10 μ);
(*b*) » électronique;
(*c*) » avec la radiation $K_{\alpha_1}Si$;
(*d*) » » radiation $K_{\alpha_1}Fe$.

disponible, surtout les points triples et, à un moindre degré, la simple limite, y compris ses points d'intersection avec les phases hors solution.

En fonction de la température de chauffage le temps nécessaire au début de la précipitation diminue d'abord, passe par un minimum, puis augmente. Les courbes obtenues pour les six aluminiums ressemblent à celle qui rend compte de la précipitation de Fe_3C entre 400 et 600°C dans le fer-silicium [3]. Après leur développement complet, les précipités ne semblent pas coalescer, même au cours d'un chauffage très prolongé à 275 ou 300°C.

Si, au lieu de partir de l'état recuit précédemment défini, on part de métaux traités à température beaucoup plus élevée la précipitation augmente. Ainsi, dans les aluminiums étudiés, l'apparition du silicium sur les limites est fortement accélérée dans les conditions de traitement des alliages de construction aéronautique : chauffage vers 500°C, trempe à l'eau, puis revenu vers 175-200°C. Elle est donc en fait amorcée après les revenus industriels dans le placage en aluminium qui protège les tôles. Ceci peut présenter un intérêt dans l'étude de la corrosion de ce placage.

L'écrouissage après recuit modifie notablement la précipitation du silicium pendant le chauffage ultérieur. Dans le métal allongé par traction, non seulement l'apparition des précipités est fortement accélérée, mais les sites de germination se multiplient sur les limites où la précipitation prend un aspect ponctué : l'intersection des lignes de déformation et de ces limites est un lieu de précipitation. Après un écrouissage plus fort par laminage, si l'on chauffe à une température assez basse pour avoir simplement une polygonisation, le silicium peut précipiter sur les sous-joints formés. Toutefois, la limite perturbée qui préexistait à l'édification du sous-joint fonctionne avant lui comme site de germination.

En conclusion l'apparition de silicium pur est générale dans l'aluminium non raffiné polycristallin chauffé au-dessous de 300°C environ. Sa précipitation présente les caractères particuliers liés à la formation difficile d'un réseau très différent de celui de la matrice.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) H. Coriou, L. Grall, A. Hauptman et J. Hure, *Rev. Métal.*, 55, 1958, p. 968.

(2) P. A. Jacquet et A. Van Effenterre, *Rev. Mét.*, 54, 1957, p. 107.

(3) A. S. Keh et W. C. Leslie, *Proc. Research conf. on structure and properties of Engin. Mat.*, mars 1962, p. 208.

(O.N.E.R.A.,
Direction des Matériaux,
25, *avenue de la Division-Leclerc,*
92-*Châtillon-sous-Bagneux,*
Hauts-de-Seine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la sensibilité à la fracture de plaquettes en WC-Co par méthode de flexion.* Note (*) de MM. **Michel Coster**, **Jean-Louis Chermant** et **Alfred Deschanvres**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les matériaux biphasés sont actuellement très étudiés dans le but de relier leurs propriétés mécaniques fondamentales et spécialement le comportement à la fracture, aux paramètres structuraux qui les caractérisent, en particulier la composition, la nature, la forme et la disposition relative des phases qui les constituent [(1), (2), (3)].

Dans le cas assez général d'un composé dur et fragile inclus dans une matrice ductile, il est intéressant de connaître le type de fracture provoquée : en effet, la fracture peut se propager le long des joints de grains (rupture intergranulaire), ou à travers les grains de la phase fragile (rupture transgranulaire) ou à travers la matrice. Très souvent, le trajet suivi par la fracture dans le matériau est complexe, il est donc nécessaire de pouvoir mesurer l'importance relative de ces divers mécanismes et en particulier la probabilité de fracture des cristaux en fonction de leur taille et de leur disposition dans le matériau.

Les cermets WC-Co sont un excellent exemple de matériau composite à phase dure incluse dans une matrice ductile. Ces cermets figurent parmi les matériaux durs les plus utilisés. De plus, leur morphologie est en général bien déterminée par les méthodes de la métallographie quantitative [(4), (5)], et les paramètres par lesquels on peut les caractériser (libre parcours moyen dans la phase cobalt, diamètre moyen de répartition de taille des cristaux de WC, continuité de la phase carbure, etc.) influent sur la cinétique de cristallisation comme sur les propriétés mécaniques. L'étude cinétique déjà entreprise au laboratoire [(6), (7)] nous permet de préparer par des recuits convenables des échantillons dont les paramètres structuraux varient dans de larges domaines.

Plusieurs travaux théoriques consacrés, soit aux composites en général [(8) à (11)], soit plus particulièrement au cas de WC-Co [(12), (13), (14)] ont permis de classer les modes de nucléation et de propagation des fractures dans ces matériaux et ont permis d'étudier la façon dont les contraintes dépendent de la pression hydrostatique appliquée (15). Un trait commun à ces différents modèles est la mise en évidence d'une variation de la contrainte nécessaire à la fracture qui est la forme $\sigma_F = kd^{-1/2}$, où d est le diamètre du cristal considéré; on trouve ce modèle dans le cas où la contrainte est principalement appliquée à chaque cristal de la phase pure, par déformation de la phase ductile qui l'entoure. Cette relation théorique correspond à d'assez nombreuses observations qualitatives montrant que

les cermets constitués de cristaux plus gros sont effectivement plus fragiles et que dans le cas d'une granulométrie dispersée, les cristaux les plus gros sont effectivement les premiers à se fracturer.

C'est pourquoi nous avons entrepris une étude statistique du trajet de la fracture dans les plaquettes de WC-Co afin de recouper quantitativement par cette méthode les données classiques de J. Gurland ([13]) relatives à la résistance au cisaillement de composite WC-Co de caractéristiques connues.

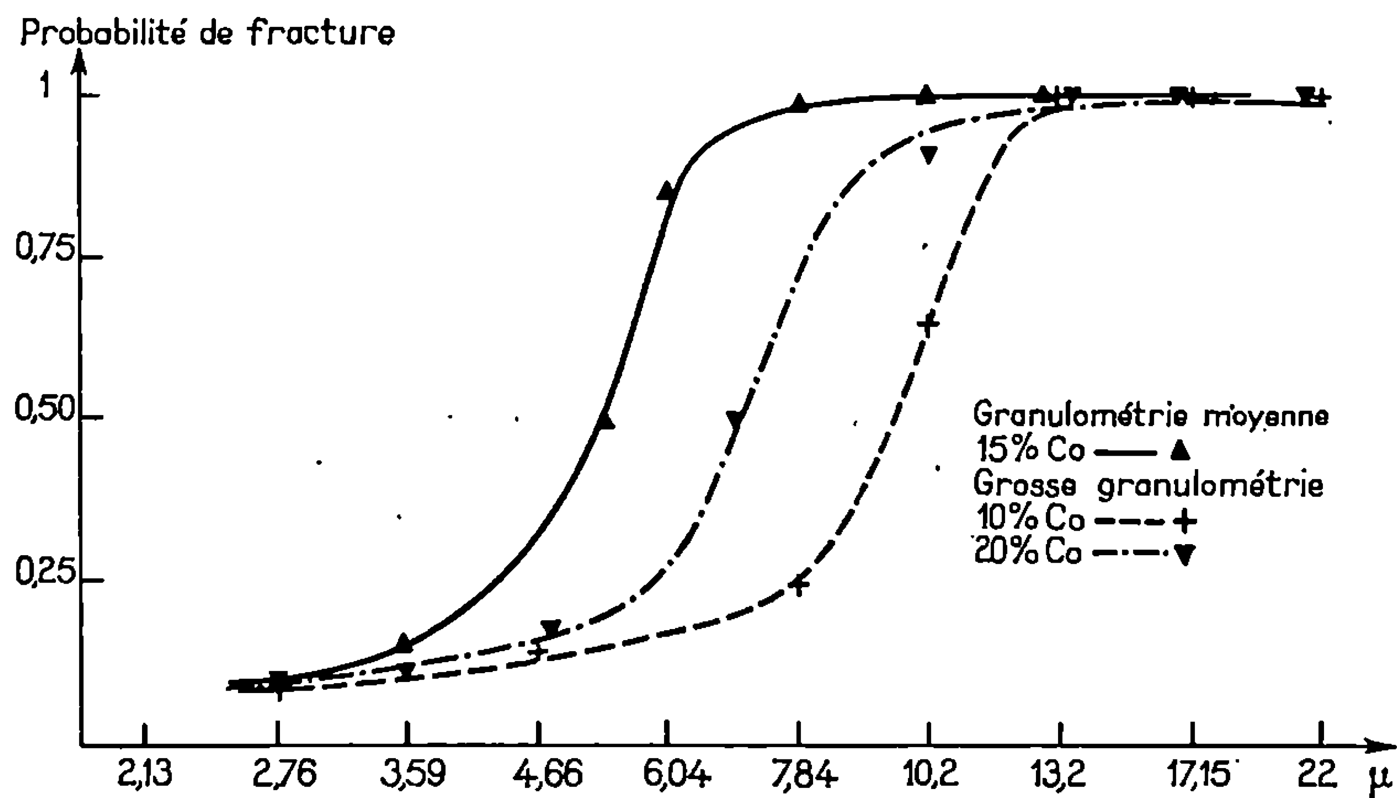


Fig. 1. — Probabilité de fracture en fonction du diamètre des cristaux pour différentes granulométries.

Les échantillons étudiés contiennent de 10 à 20 % de cobalt en poids, ce qui correspond à des structures où la continuité ([16]) est inférieure à 0,5. La dimension moyenne et la répartition de taille des cristaux sont variables et déterminées par les conditions de préparation et de traitements thermiques choisis. Pour ces échantillons le diamètre moyen d varie de 2 à 8 μ. La fracture est provoquée dans ces plaquettes par un essai de flexion à trois points d'appui à l'aide du dispositif de flexion, décrit par ailleurs [([17]), ([18])] qui permet de mesurer la déformation en fonction de la contrainte reçue par l'échantillon et en particulier la contrainte à la fracture. Les dimensions des plaquettes rectifiées au 1/100 de millimètre sont en général de $18 \times 5 \times 0{,}5$ mm. L'essai de flexion a été choisi car il permet d'imposer des contraintes élevées dans l'échantillon sans déformation notable des mors de la machine. La validité du mode opératoire est vérifiée, d'une part par la concordance des mesures connues pour ces matériaux dans le domaine élastique et pseudoélastique ([19]) et d'autre part, par une faible dispersion des contraintes de fracture observées pour un matériau donné. Les résultats donnés ci-dessous correspondent à des ruptures, après une seule mise en charge, d'échantillons recuits.

% Co.	d^*_{wc} (μ).	$d_{0,5\,wc}$ (μ).	σ_f (kgf/mm²).	$R = \frac{d_{0,5\,wc}}{d^*_{wc}}$
10.........	3,4	8,7	190	2,5
10.........	4,08	9,45	160	2,3
15.........	2,3	5,3	170	2,3
15.........	6,05	16	150	2,6
20.........	1,5	3,9	175	2,6
20.........	2,95	7	155	2,4

Fig. 2. — Relation entre le diamètre le plus probable d^*_{wc}, le diamètre critique $d_{0,5\,wc}$ et la contrainte à la fracture pour un échantillon de granulométrie et de composition données.

Les observations fractographiques et microfractographiques par réplique vernis carbone [méthode L. P. M. ([20])], au microscope électronique montrent que pour ces échantillons la fracture est, en proportion notable, transgranulaire. L'observation en microscopie optique au voisinage de la surface

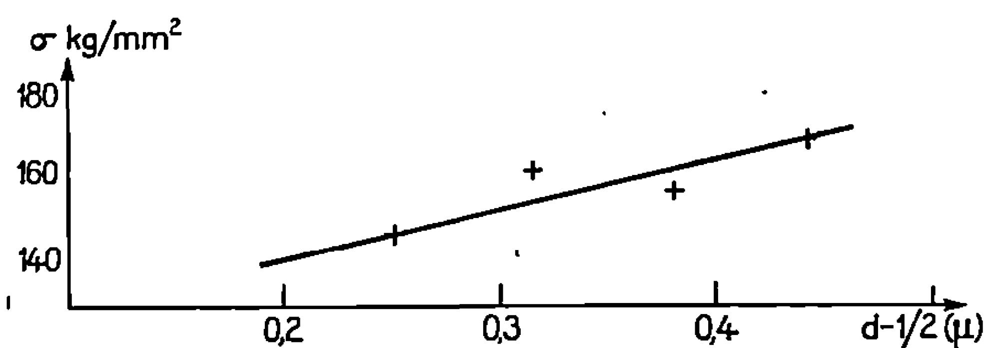


Fig. 3. — Variation de la contrainte de rupture en fonction du diamètre critique.

permet d'établir une statistique des diamètres des grains fracturés. Cette répartition s'écarte notablement de celle qui caractérise le matériau de départ, elle montre une proportion beaucoup plus importante de gros cristaux. En comparant ces deux répartitions, on peut établir pour chaque type d'expérience une courbe donnant la probabilité de fracture d'un cristal en fonction de son diamètre (*fig.* 1). On observe sur ces courbes une augmentation rapide de la probabilité de fracture en fonction du diamètre du cristal. Ceci permet donc de définir pour un matériau donné une dimension critique de sensibilité à la fracture $d_c wc$ dont les valeurs pour différents échantillons sont données dans le tableau suivant (*fig.* 2). On prend pour diamètre critique le diamètre correspondant à une probabilité de fracture de 0,5; il est d'ailleurs intéressant de remarquer que ce diamètre est sensiblement proportionnel au diamètre le plus probable de la granulométrie.

Les analyses citées plus haut [([13]), ([14])] ont montré que dans le cas où la contrainte est appliquée principalement par la matrice sur les cristaux, la résistance à la fracture devait varier comme $d^{-1/2}$; D. C. Drucker ([21]) analyse ainsi les résultats de J. Gurland ([13]). Les résultats que nous avons obtenus dans la mesure directe de la sensibilité à la fracture des cristaux

vérifient très bien cette loi (*fig.* 3). De plus, en reliant la granulométrie, observée sur les plaquettes, aux valeurs du diamètre moyen des cristaux, on trouve pour les contraintes mesurée des chiffres voisins de ceux donnés dans la bibliographie [([13]) à ([16])] pour la contrainte de cisaillement. Des expériences actuellement en cours cherchent à préciser ce résultat en fonction de l'état de la matrice et à l'étendre à des domaines de concentration en cobalt plus étendus.

Nous avons eu avec MM. D. François, Tanon et Contré de nombreuses discussions et nous avons obtenu l'aide matérielle des Services de Métallurgie physique du C. E. A. (contrat C. E. A. D. A. M. nº 2157/R).

(*) Séance du 8 juin 1970.

([1]) J. GURLAND, *Fondamental Phenomena in Malerial Sciences.* Vol. 4 : *Fractures of Metals, polymers and glasses,* Ed. L. J. Bonis, J. J. Duga and J. J. Gilman, Plenum Press, New York, 1967, p. 177.
([2]) B. D. COLEMAN, *J. Mech. Phys. Solids,* 7, 1968, p. 60.
([3]) D. E. GUGER et J. GURLAND, *J. Mech. Phys. Solids,* 10, 1962, p. 365.
([4]) H. E. EXNER et H. FISCHMEISTER, *Arch. Eisen huttenwesen,* 37, 1966, p. 417.
([5]) J. GURLAND, *Trans. A. I. M. E.,* 215, 1959, p. 601.
([6]) M. COSTER, *Thèse de Docteur-Ingénieur,* Caen, 22 mars 1969.
([7]) M. COSTER et A. DESCHANVRES, *Comptes rendus,* 269, série C, 1969, p. 221.
([8]) J. GURLAND et J. PLATEAU, *Trans. A. S. M.,* 56, 1963, p. 443.
([9]) A. GANGULEE et J. GURLAND, *Trans. A. I. M. E.,* 239, 1967, p. 269.
([10]) H. T. CORTEN, *Modern composite material by* L. J. BROUTMAN et R. H. KROK, Addison Wesley P. Co., 1967, p. 27.
([11]) R. W. CAHN, *Composite malerial* by L. HOLLIDAY, Elsevier Pub. Co., 1966, p. 65.
([12]) C. NISHIMATSU et J. GURLAND, *Trans. A. S. M.,* 52, 1960, p. 469.
([13]) J. GURLAND, *Trans. A. I. M. E.,* 227, 1963, p. 1146.
([14]) F. R. N. NABARRO et S. BARTOLUCCI LUYCKX, *Trans. Jap. Inst. Metals,* 9, sup., 610, 1968.
([15]) D. FRANÇOIS et T. R. WILSHAW, *J. Appl. Phys.,* 39, 1968, p. 4170.
([16]) J. GURLAND, *Trans. A. I. M. E.,* 212, 1958, p. 452.
([17]) J. L. CHERMANT, *Thèse de Doctorat d'État,* Caen, 22 mars 1969.
([18]) J. L. CHERMANT, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.,* 6, 1969, p. 299.
([19]) R. KIEFFER et F. BENESOVSKY, *Hartmetalle,* Springer Verlag, 1965, p. 158.
([20]) *Atlas de microfractographies électroniques des ruptures fragiles ou prématurées,* 1964 et 1966, Service technique des Constructions et Armes navales, Laboratoire de Physique des Métaux, Paris.
([21]) D. C. DRUCKER, *High Strength Materials* by V. F. ZACKAY, J. Wiley and Sons Inc., 1965, p. 795.

(*Groupe de Cristallographie
et de Chimie du Solide,
Laboratoire de Chimie minérale industrielle,
Faculté des Sciences,
14-Caen, Calvados.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence de la géométrie des bandes de pliage dans l'aluminium par une méthode de rayons X.* Note (*) de MM. **Joseph Gastaldi** et **Gérard Grange**, transmise par M. Louis Néel.

On décrit une méthode de diffraction des rayons X permettant de visualiser les bandes de pliage dans des mono-cristaux d'aluminium déformés par traction.

L'étude des bandes de pliage a, en général, toujours été réalisée à l'aide d'observations de surface (micrographies optiques, rayons X en réflexion) et d'observations point par point (Laue transmission).

Une méthode de diffraction des rayons X ([1]), déjà utilisée auparavant pour des déterminations d'états structuraux, nous a semblé bien adaptée

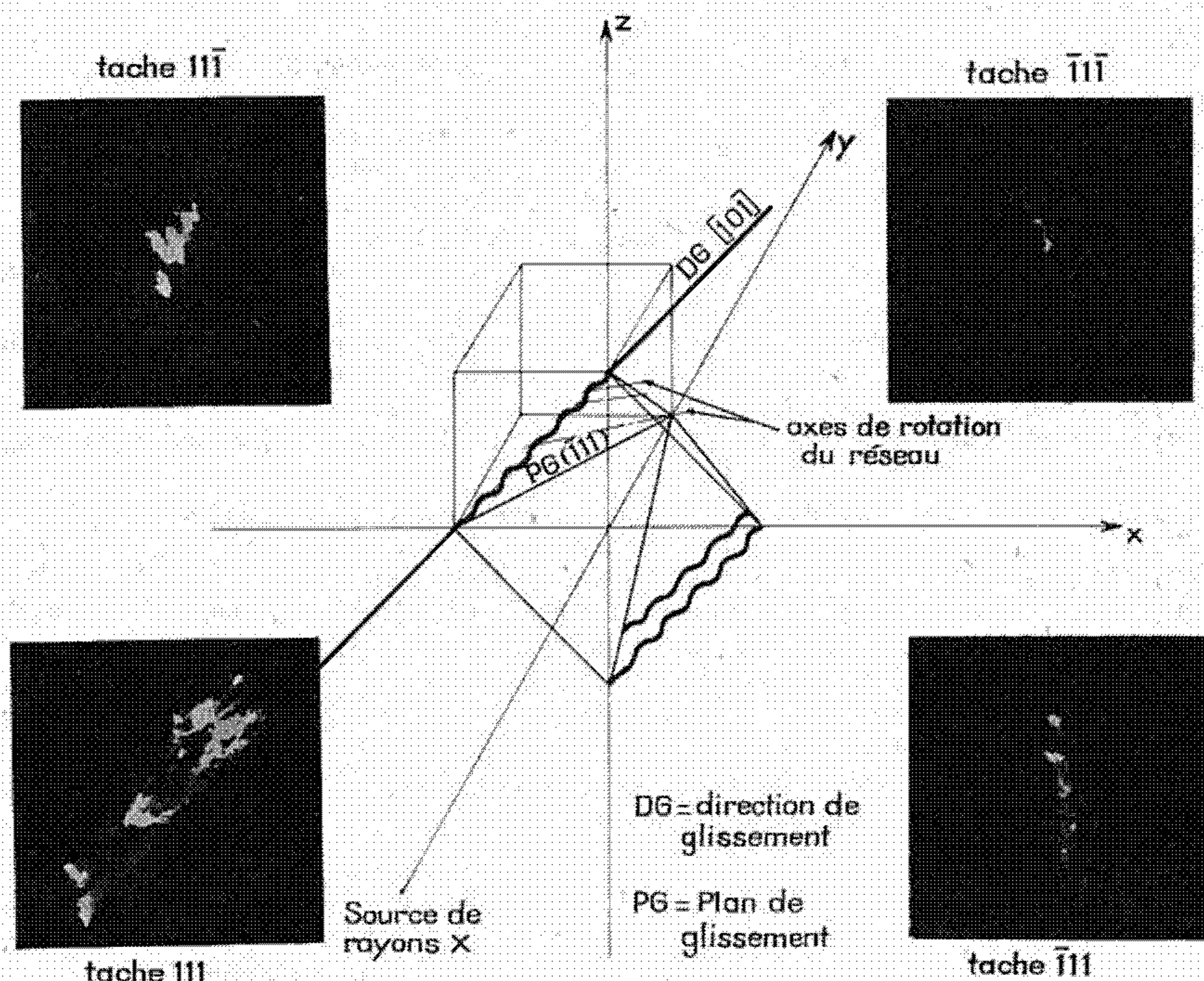


Fig. 1. — Disposition relative des plans {111} et forme des taches qu'ils donnent.

pour l'observation des pliages du réseau de monocristaux d'aluminium déformés par traction. Elle est dérivée de la méthode de Laue par transmission et emploie un faisceau de rayons X pyramidal couvrant toute la partie utile de l'éprouvette. Le polychromatisme du faisceau joint à sa

large section permettent de suivre de fortes rotations du réseau, ce qui est très intéressant dans le cas des pliages pour lesquels les rotations peuvent être de l'ordre de 15° ([2]).

Les éprouvettes monocristallines d'aluminium étudiées sont orientées de façon à faire apparaître par traction des bandes de pliage pur ([2]). Celles-ci se développent par rotation autour de la direction ⟨112⟩ contenue dans le plan de glissement actif et perpendiculaire à la direction de glissement ([3]).

Nous avons observé que la forme des taches de diffraction était étroitement liée à la distorsion des familles de plans réticulaires correspon-

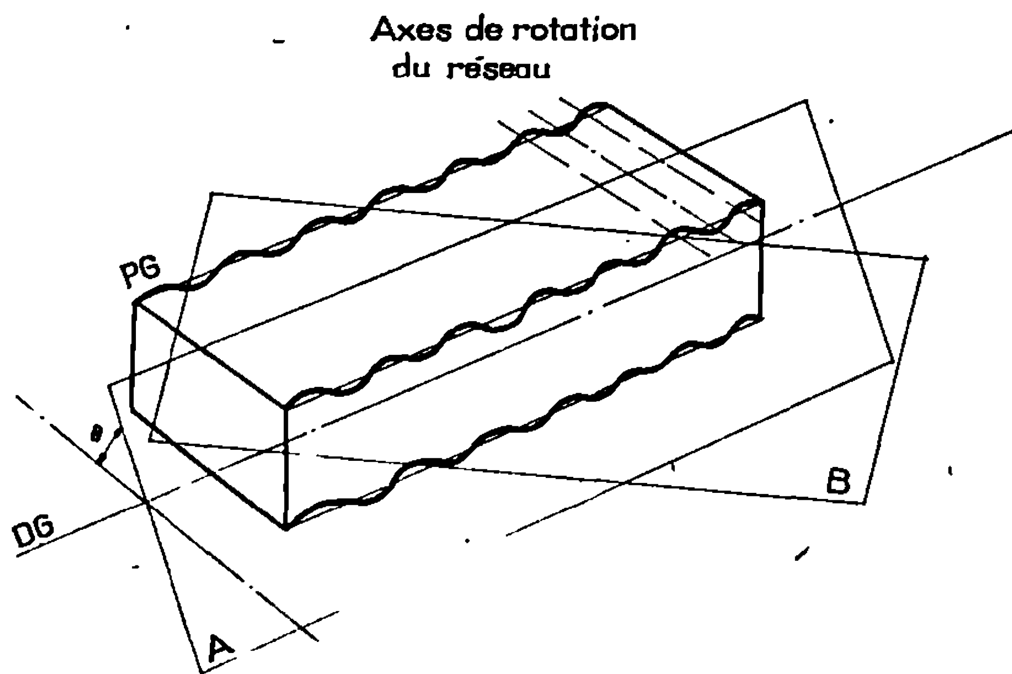


Fig. 2.



Fig. 3.

Fig. 2. — Positions de plans donnant des taches de formes différentes qui traduisent la géométrie des pliages.

Fig. 3. — Tache de diffraction représentative du plan $(\bar{2}02)$.

dantes. C'est ce que l'on peut voir sur la figure 1 qui montre les différentes allures des taches de diffraction de quatre familles de plans {111}; la déformation que subit chacun de ces plans est représentée au centre de la figure.

Les différents plans {111} ont été amenés successivement en position de diffraction par rotation autour de l'axe [001] vertical. Sur cette figure, une seule tache de diffraction présente des ondulations, elle correspond au plan $(11\bar{1})$ qui coupe le plan de glissement actif $(\bar{1}11)$ suivant la direction de glissement [101]. Or à la suite du développement des pliages il est évident que le plan de glissement actif doit présenter de fortes ondulations (axes de rotations contenus dans ce plan). La section $(11\bar{1})$ des plans $(\bar{1}11)$, représentée par la tache de diffraction correspondante, reproduit le profil des plans $(\bar{1}11)$ (*fig.* 2, plan A). Ceci n'est pas particulier aux seuls plans $(11\bar{1})$, mais est également valable pour les plans qui coupent le plan

de glissement actif suivant la direction de glissement et qui font avec celui-ci un angle θ assez important; la figure 3 en est un exemple. Pour les plans qui coupent d'une façon quelconque le plan de glissement (plan B de la figure 2), la déformation est plus complexe et la forme des taches plus difficile à expliquer [taches (111), $(\bar{1}11)$ et $(\bar{1}1\bar{1})$ de la figure 1].

Nous avons pu vérifier expérimentalement, en provoquant des pliages de surface par des amincissements électrolytiques locaux réalisés parallèlement le long de l'éprouvette, que les taches de diffraction n'étaient pas sensibles à la géométrie de la surface.

L'effet de focalisation des taches de diffraction s'est avéré peu important pour l'étude du phénomène étudié.

La forme des taches est bien en relation avec la situation localisée des axes de rotation du réseau et donne une image de la géométrie des bandes de pliage. Nous avons d'ailleurs utilisé cette méthode pour suivre l'évolution des bandes de pliage au cours de la déformation sans interrompre celle-ci (4).

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) H. J. Latière et R. Michaud, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 385.
(2) B. Jaoul, *Étude de la plasticité et application aux métaux*, Dunod, Paris, 1965, p. 224.
(3) R. W. Cahn, *J. Inst. Met.*, 79, 1951, p. 140.
(4) G. Grange, J. Gastaldi et F. Santon, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 67, n° 1, 1970, p. 35.

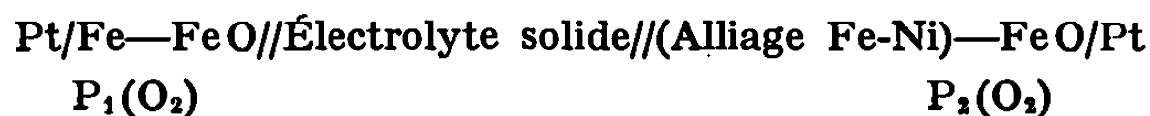
(*Centre de Recherches physiques,*
31, *chemin Joseph-Aiguier,*
13-*Marseille*, 9e, *Bouches-du-Rhône*.)

MÉTALLURGIE. — *Détermination de l'activité thermodynamique des constituants du système fer-nickel à l'état solide par une méthode électrochimique.* Note (*) de MM. **Christian Gatellier**, **Dominique Henriet** et **Michel Olette**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'activité thermodynamique du fer dans la solution solide fer-nickel a été déterminée à 900, 1000 et 1100°C par une méthode de mesures de force électromotrice. La solution a été trouvée idéale jusqu'à une concentration $N_{Ni} \simeq 0{,}5$; au-delà, le fer présente une déviation négative par rapport à la loi de Raoult. L'enthalpie de mélange du système est faiblement négative.

L'activité thermodynamique des constituants du système fer-nickel à l'état solide a fait l'objet de plusieurs déterminations généralement basées sur l'étude d'un équilibre entre une atmosphère gazeuse constituée par un mélange $H_2 + H_2O$ et le fer pur ou les différents alliages fer-nickel. Un certain désaccord apparaît cependant dans les résultats obtenus; celui-ci peut être mis en évidence en considérant l'enthalpie de mélange : à 840°C par exemple, Kubaschewski et von Golbeck ([1]) trouvent, pour cette grandeur, des valeurs légèrement négatives, alors que celles obtenues par Oriani ([2]) sont positives. Il a donc paru intéressant d'étudier ce système à l'aide d'une pile électrochimique à électrolyte solide.

La force électromotrice d'une pile de concentration en oxygène constituée par la chaîne électrochimique suivante :


Pt/Fe—FeO//Électrolyte solide//(Alliage Fe-Ni)—FeO/Pt
$P_1(O_2)$ $P_2(O_2)$

peut s'exprimer, en accord avec la loi de Nernst, soit en fonction des pressions partielles d'oxygène de chacune des électrodes, soit en fonction des activités thermodynamiques des constituants, ce qui conduit à la relation

$$[A] \qquad E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_1(O_2)}{P_2(O_2)} = \frac{RT}{2F} (\ln a_{FeO} - \ln a_{Fe}).$$

Expression dans laquelle a_{Fe} représente l'activité du fer dans l'alliage et a_{FeO} celle de la wustite en équilibre avec l'alliage si l'on prend comme état de référence l'activité de la wustite en équilibre avec le fer pur à la même température.

Le dispositif expérimental utilisé est identique dans sa conception à celui réalisé par Kubick et Alcock ([3]) pour des études similaires. La cellule est constituée par une pastille en zircone stabilisée à la chaux ($Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$) ou à l'oxyde d'yttrium ($Zr_{0,85}Y_{0,15}O_{1,925}$) sur laquelle sont fortement appliquées les deux électrodes. Celles-ci sont situées dans deux compartiments séparés qui sont balayés par un courant d'argon purifié. Les électrodes

sont obtenues par pastillage sous pression d'un mélange de poudres constitué, pour l'anode, par de la wustite et du fer pur, et, pour la cathode, par de la wustite et soit par l'alliage fer-nickel préalablement préparé, soit par du fer pur et du nickel pur dans les proportions correspondant à l'alliage désiré (dans ce dernier cas, celui-ci est obtenu, *in situ*, par chauffage pendant plusieurs heures à 1100°C pour permettre la diffusion des constituants).

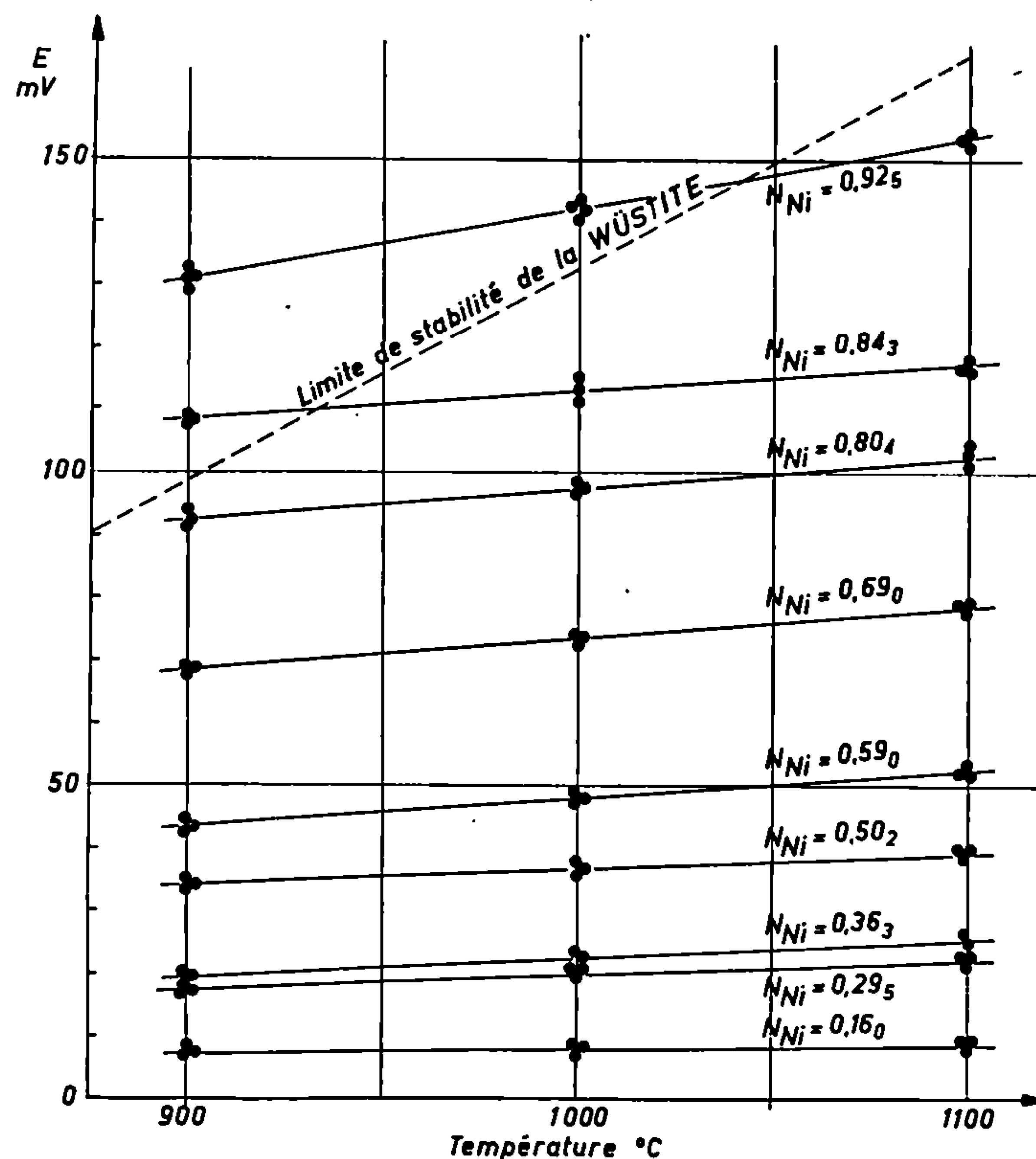


Fig. 1. — Évolution, en fonction de la température, de la force électromotrice de la pile pour divers alliages Fe-Ni.

Les expériences ont été réalisées aux températures de 900, 1000 et 1100°C. Les mesures sont effectuées au cours du chauffage, puis du refroidissement de la cellule après maintien de celle-ci à la température désirée pendant plusieurs heures.

A l'aide de la f. é. m. de la pile et des données thermodynamiques sur le protoxyde de fer [4], il est possible de calculer la valeur de $P_2(O_2)$ en équilibre avec l'alliage puis celle de a_{FeO} dans le compartiment cathodique. La relation [A] permet alors d'accéder à la valeur de l'activité du fer dans l'alliage.

Cependant, aux fortes concentrations en nickel, par suite de la transformation du protoxyde de fer en magnétite, la détermination directe de l'activité du fer par cette méthode n'est pas possible (*fig.* 1). Cette limite de

stabilité de la wustite correspond, en utilisant les données de Vallet et Raccah ([4]), à la relation suivante :

$$E = \frac{RT}{4F}\left(\frac{14198}{T} - 15,944\right). \qquad [B]$$

Les valeurs expérimentales exprimant les variations de la f. é. m. de la pile électrochimique en fonction de la température et de la composition de

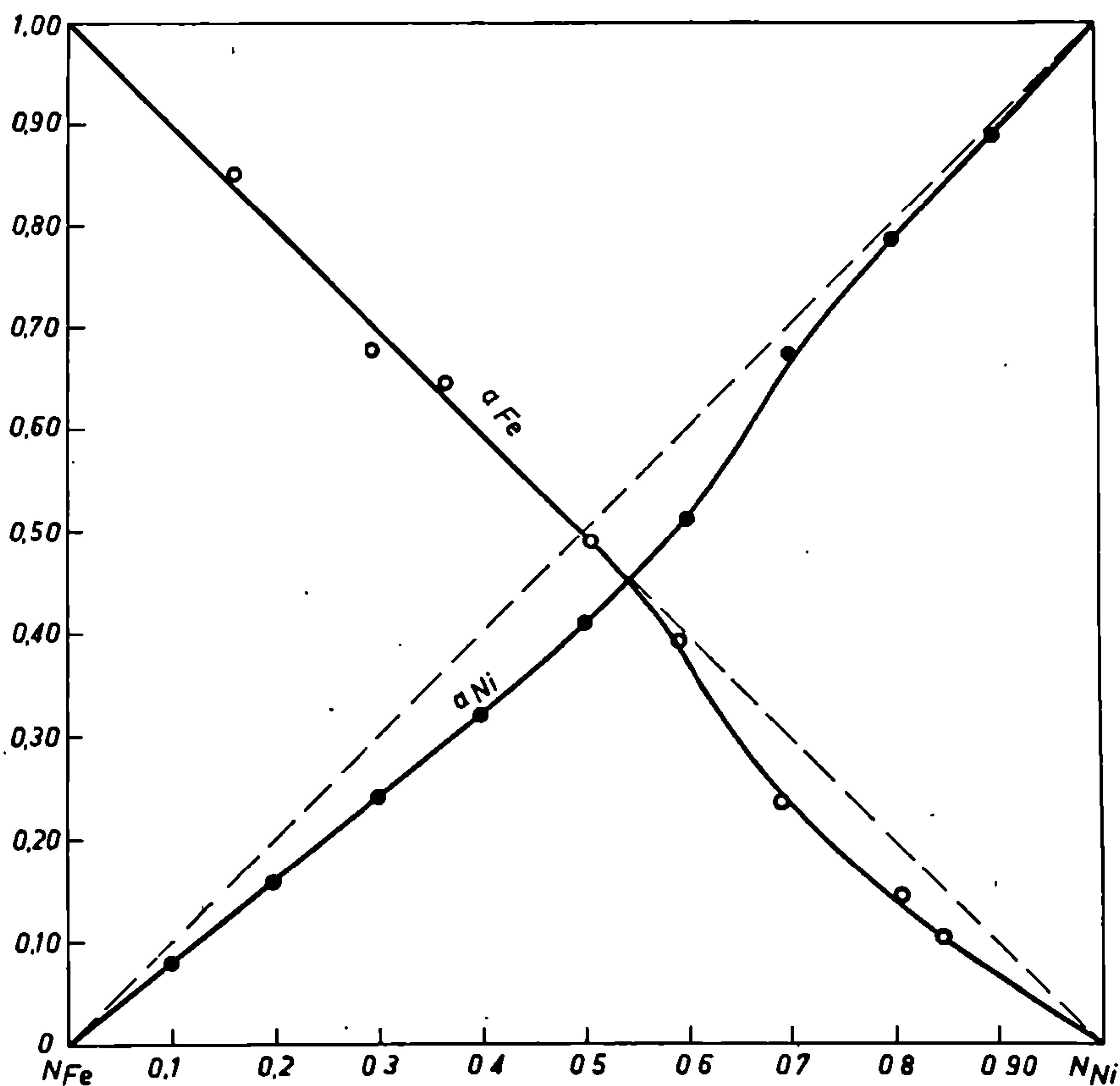


Fig. 2. — Activité des constituants dans le système Fe-Ni à l'état solide (1000°C).

l'alliage sont reportées sur la figure 1. L'activité thermodynamique du fer dans l'alliage a été déterminée à partir de ces résultats (tableau), il y a lieu cependant de remarquer, qu'à 1000°C pour $N_{Ni} = 0,92_5$ et qu'à 900°C pour $N_{Ni} = 0,92_5$ et $N_{Ni} = 0,84$, les points se trouvent situés hors du domaine de stabilité du protoxyde de fer (*fig.* 1), les valeurs données dans le tableau ont alors été obtenues par extrapolation. L'activité thermodynamique du nickel a été calculée à l'aide de la relation de Gibbs-Duhem.

Les résultats montrent que le fer semble suivre d'assez près la loi de Raoult de $N_{Fe} = 1$ à $N_{Fe} = 0,5$, puis présente ensuite une déviation négative

par rapport à cette loi (*fig.* 2). L'enthalpie intégrale de mélange à 1000°C, ΔH^M a une valeur faiblement négative (tableau).

TABLEAU.

		a_{Fe}.			a_{Ni} (*).			ΔH^M 1000°C
N_{Fe}.	N_{Ni}.	900°C.	1000°C.	1100°C.	900°C.	1000°C.	1100°C.	(cal/at.g).
1,00.......	0,00	1,00$_0$	1,00$_0$	1,00$_0$	0,00	0,00	0,00	0
0,90.......	0,10	0,90$_0$	0,90$_0$	0,90$_0$	0,07$_8$	0,08$_1$	0,08$_5$	—140
0,80.......	0,20	0,80$_0$	0,80$_0$	0,80$_0$	0,15$_5$	0,16$_3$	0,16$_9$	—268
0,70.......	0,30	0,70$_0$	0,70$_0$	0,70$_0$	0,23$_3$	0,24$_4$	0,25$_3$	—386
0,60.......	0,40	0,60$_0$	0,60$_0$	0,60$_0$	0,31$_1$	0,32$_6$	0,33$_8$	—543
0,50.......	0,50	0,49$_5$	0,49$_5$	0,49$_5$	0,39$_3$	0,40$_8$	0,42$_3$	—584
0,40.......	0,60	0,38$_0$	0,38$_0$	0,38$_0$	0,48$_7$	0,51$_1$	0,53$_0$	—797
0,30.......	0,70	0,21$_7$	0,22$_4$	0,23$_0$	0,65$_8$	0,67$_8$	0,69$_3$	—853
0,20.......	0,80	0,13$_0$	0,14$_1$	0,15$_1$	0,77$_3$	0,78$_9$	0,79$_6$	—765
0,10.......	0,90	0,05$_8$	0,06$_7$	0,07$_5$	0,89$_3$	0,89$_7$	0,89$_8$	—470
0,00.......	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	0

(*) Calculé par intégration de Gibbs-Duhem.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) O. KUBASCHEWSKI et O. VON GOLBECK, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 948.
(2) R. A. ORIANI, *Acta Metallurgica*, 1, 1953, p. 448.
(3) A. KUBIK et C. B. ALCOCK, *Metal Sci. J.*, 1, 1967, p. 19.
(4) P. VALLET et P. RACCAH, *Revue de Métallurgie*, 62, n° 1, 1965, p. 1.

(Institut de Recherches
de la Sidérurgie Française, I.R.S.I.D.,
185, rue du Président-Roosevelt,
78-Saint-Germain-en-Laye,
Yvelines.)

CHIMIE QUANTIQUE. — *L'interprétation des calculs* ab initio *sur la liaison hydrogène en fonction des composantes classiques de la théorie des forces intermoléculaires.* Note (*) de M. **Marc Dreyfus** et Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. René Wurmser.

Dans la théorie classique des forces intermoléculaires à grande distance [1], on suppose connues les fonctions d'ondes Φ_A^0, Φ_B^0 des molécules séparées et on traite l'hamiltonien d'interaction comme une perturbation. Si les

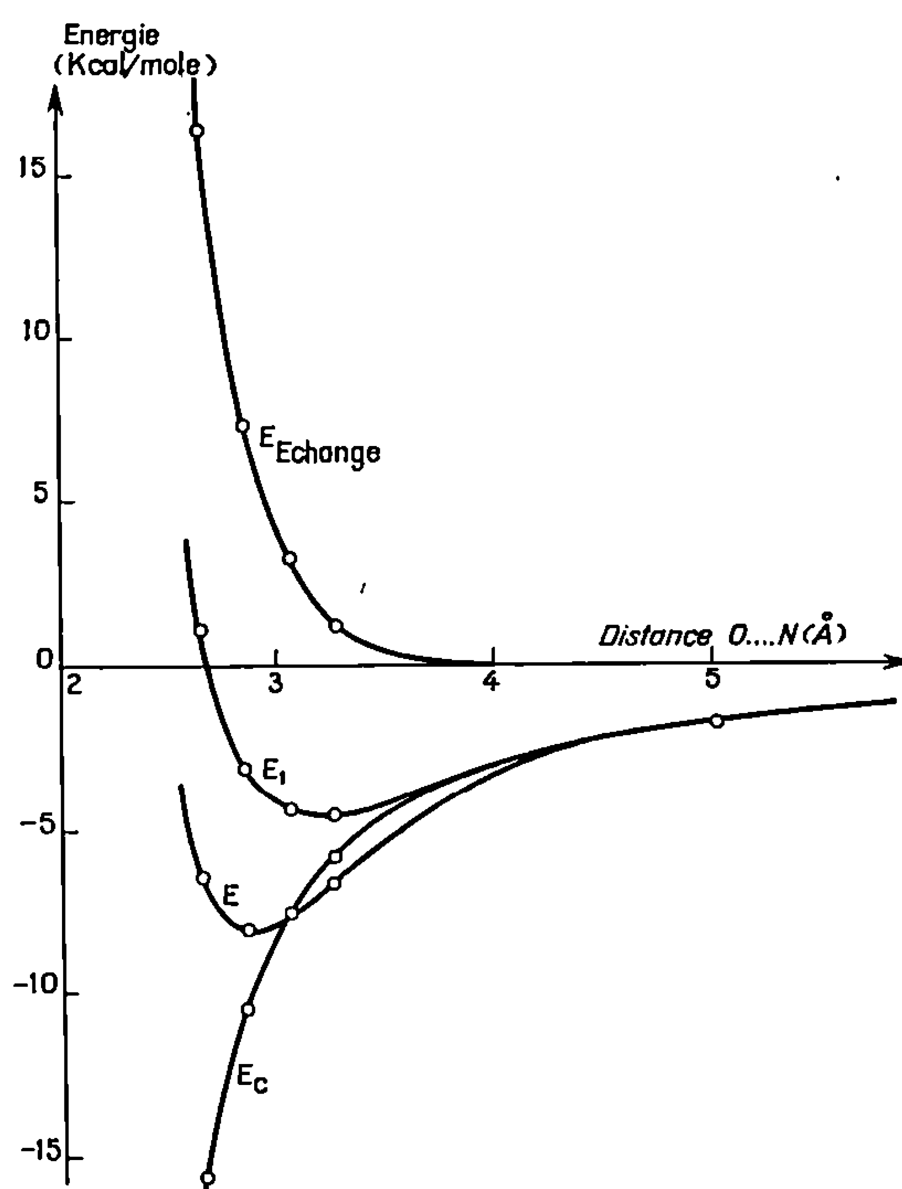


Fig. 1. — Variation des différentes composantes de l'énergie d'interaction avec la distance d'approche O...N. E_C : énergie électrostatique; $E_{\text{échange}}$: énergie d'échange. E_1 est la somme de E_C et de $E_{\text{échange}}$. E : énergie d'interaction globale.

nuages de charge ne se recouvrent pas, on peut prendre comme fonction d'onde d'ordre zéro le simple produit $\Phi_A^0 \Phi_B^0$ et l'énergie au premier ordre s'écrit :

$$\frac{\langle \Phi_A^0 \Phi_B^0 | H | \Phi_A^0 \Phi_B^0 \rangle}{\langle \Phi_A^0 \Phi_B^0 | \Phi_A^0 \Phi_B^0 \rangle} = E_A^0 + E_B^0 + E_C. \tag{1}$$

E_A^0 et E_B^0 sont les énergies de A et B séparés et E_C est l'énergie électro-

statique intermoléculaire. Les termes de perturbation au second ordre sont les énergies de polarisation et de dispersion.

Cette théorie simple ne peut rendre compte de la répulsion qui intervient à courtes distances entre molécules à couches complètes, car le

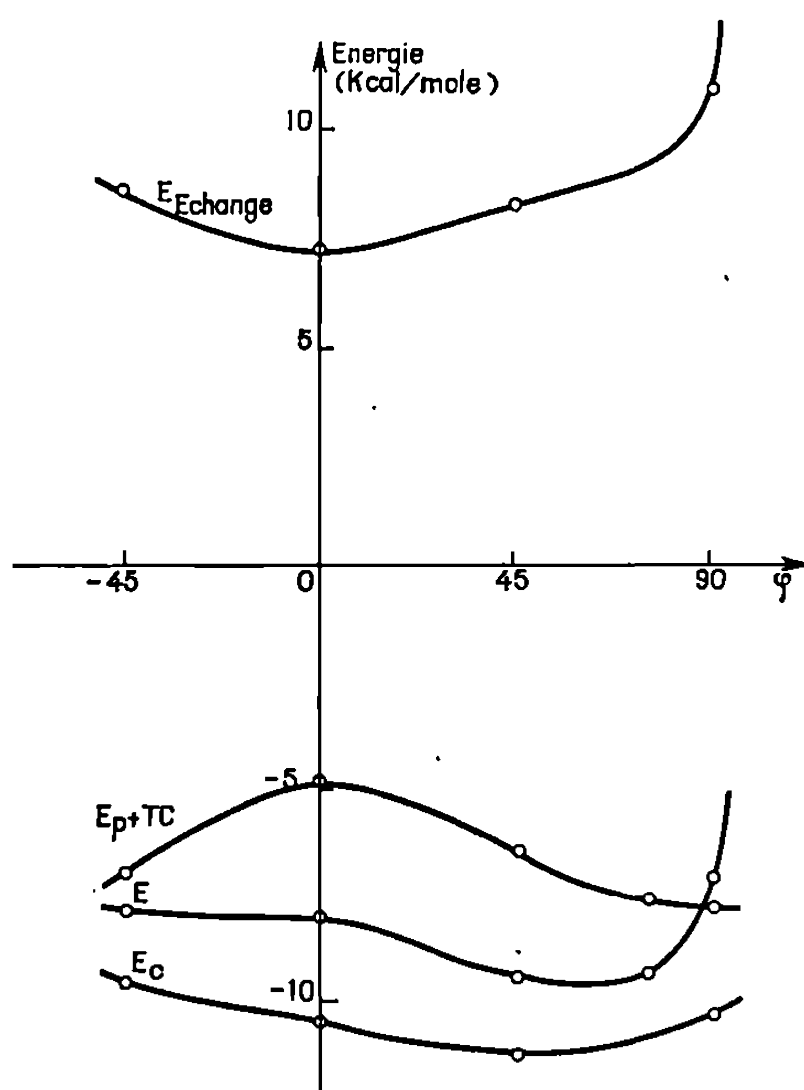


Fig. 2. — Variation de E_C, $E_{\text{échange}}$, E_{P+TC} en fonction de φ, pour O...N = 2,85 Å.

simple produit $\Phi_A^0 \Phi_B^0$ n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange d'électrons entre A et B. Il a été proposé [(2), (3), (4)] de prendre pour fonction non perturbée le produit antisymétrisé $\mathcal{A}[\Phi_A^0 \Phi_B^0]$, $\mathcal{A}$ étant l'opérateur d'antisymétrisation. La valeur moyenne de l'hamiltonien H du complexe s'écrit alors

$$(2) \qquad \frac{\langle \mathcal{A}[\Phi_A^0 \Phi_B^0] | H | \mathcal{A}[\Phi_A^0 \Phi_B^0] \rangle}{\langle \mathcal{A}[\Phi_A^0 \Phi_B^0] | \mathcal{A}[\Phi_A^0 \Phi_B^0] \rangle} = E_A^0 + E_B^0 + E_C + E_{\text{échange}},$$

le dernier terme, répulsif, est dû au fait que la densité d'électrons associée au produit antisymétrisé n'est pas la superposition des densités non perturbées de A et B (5).

Le développement récent des méthodes de calcul moléculaires [(6), (7)] permet maintenant de traiter le complexe entier comme une supermolécule.

La différence entre son énergie et la somme des énergies de A et B calculées de la même façon fournit l'énergie d'interaction directement. Celle-ci contient E_C, $E_{\text{échange}}$, et des contributions provenant de la polarisation mutuelle de A et B, mais ces composantes ne sont pas explicitées, ce qui rend l'interprétation malaisée. Nous présentons une étude de la liaison hydrogène où nous nous sommes attachés à évaluer ces termes séparément au sein de l'énergie globale obtenue par la méthode de Roothaan [6].

Si Φ_A^0, Φ_B^0, E_A^0, E_B^0 sont les fonctions d'ondes et les énergies individuelles obtenues par la même méthode, E_C peut s'exprimer en fonction des orbitales moléculaires de A et B et, en dernière analyse, en fonction des intégrales électroniques multicentriques du complexe. Nous l'avons évalué sans approximation.

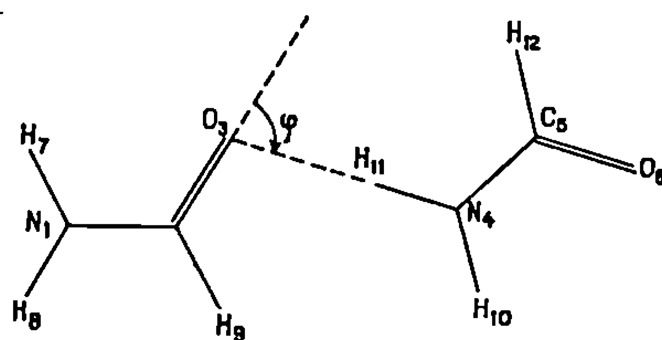


Fig. 3.

D'autre part, nous avons calculé l'énergie (2) grâce à une suggestion de Van Duijneveldt [8] en utilisant pour vecteurs d'essai du processus itératif du complexe, les orbitales moléculaires des sous-systèmes : l'énergie totale obtenue à la première itération est alors l'énergie (2). Connaissant E_A^0, E_B^0, E_C, on obtient $E_{\text{échange}}$ par différence. La différence entre l'énergie finale d'interaction et la somme $E_C + E_{\text{échange}}$ représente l'énergie de polarisation mutuelle des molécules, ainsi que l'énergie de transfert de charge de l'une vers l'autre (E_{P+TC}).

Les figures 1 et 2 donnent les résultats de cette décomposition de l'énergie dans le cas du dimère du formamide (*fig.* 3) étudié avec une petite base d'orbitales atomiques gaussiennes [9]. La figure 1 donne la variation des différentes composantes de l'énergie quand la distance d'approche $O_3 — N_4$ varie, pour $\varphi = 0$. Il est clair qu'à la distance d'équilibre, les trois composantes de l'énergie sont du même ordre de grandeur, aucune n'étant négligeable.

En revanche, elles varient de façon très différente avec la distance de sorte qu'au-delà de 4 Å, seule E_C est encore appréciable.

La figure 2 donne les variations des différentes composantes de l'énergie en fonction de φ, la distance O...N étant 2,85 Å. L'énergie d'interaction globale est très dissymétrique et passe par un minimum très plat pour $\varphi = +60°$. L'origine de cette dissymétrie est le comportement

de E_C, qui favorise les conformations correspondant à $\varphi > 0$ probablement à cause de la répulsion des deux atomes N_4 et N_1 qui portent de fortes charges nettes.

Les deux autres composantes croissent toutes deux en valeur absolue symétriquement de part et d'autre de $\varphi = 0$. Il est possible de relier les variations de ces deux composantes aux propriétés des molécules séparées [(10), (11)].

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) *Voir* H. C. Longuet-Higgins, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 13.
(2) R. Eisenchitz et F. London, *Z. Physik*, 60, 1930, p. 491.
(3) J. N. Murrell, M. Randic et D. R. Williams, *Proc. Roy. Soc.* (Londres), série A, A 284, 1965, p. 566.
(4) A. Van der Avoird, *Chem. Phys. Lett.*, 1, 1967, p. 24.
(5) L. Salem, *Proc. Roy. Soc.*, série A, A 264, 1961, p. 379.
(6) C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 69.
(7) E. Clementi et D. R. Davis, *J. Comput. Phys.*, 1, 1966, p. 223.
(8) F. B. Van Duijneveldt, *Thèse*, Utrecht, 1969.
(9) B. Mély et A. Pullman, *Theoret. Chim. Acta*, 13, 1969, p. 278.
(10) M. Dreyfus, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1970.
(11) M. Dreyfus et A. Pullman, *Theoret. Chim. Acta* (sous presse).

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réarrangements du photooxyde du pentaphénylfulvène. Obtention d'un peroxyde de type* 1-2. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Le Roux** et **Jean-Jacques Basselier**, présentée par M. Henri Normant.

Selon les conditions, l'endoperoxyde 1 du pentaphénylfulvène se dissocie en fulvène et oxygène, s'isomérise en le bis-époxyde 3 ou en le dioxétanne 4. Ce dernier, au chauffage, conduit à la dicétone 5 avec émission de lumière.

Nous avons constaté que, selon les conditions expérimentales (température, solvant, etc.), l'endoperoxyde 1 [1] du pentaphénylfulvène évolue différemment sous l'action de la chaleur, les processus mis en jeux étant ceux qui sont schématisés dans la figure 1 : libération d'oxygène et reformation du fulvène 2, isomérisation en bis-époxyde 3, isomérisation en le peroxyde 1-2, 4, celui-ci étant lui-même capable de s'isomériser thermiquement en la dicétone 5 avec émission de lumière bleu vert.

a. La régénération du diène original avec libération d'oxygène est une réaction générale des endoperoxydes d'acènes arylés [2]. Elle a été également observée dans le cas d'endoperoxydes dérivant d'hétérocycles pentagonaux [3] mais elle n'est généralement pas décelée ou ne se produit qu'en très faible proportion dans le cas des endoperoxydes cyclopentadiéniques [4].

Elle est relativement importante (25 %) lors du chauffage de l'endoperoxyde 1 au reflux du xylène. Ceci tient vraisemblablement à ce que le fulvène possède une énergie de résonance relativement élevée (une dizaine de kilocalories par mole) ce qui peut favoriser ce type d'évolution.

b. Lors du chauffage de l'endoperoxyde 1 au reflux du xylène, est également observée la formation (50 %) du bis-époxyde 3, qui avait été obtenu antérieurement [1] par photoisomérisation de 1. Ce type d'isomérisation d'endoperoxydes en bis-époxydes est courant dans le cas des endoperoxydes cyclopentadiéniques et il peut s'expliquer, en même temps que l'obtention de certains produits de réarrangement [5], par l'homolyse du pont oxygène [6].

c. L'intervention de peroxydes 1-2 a été souvent postulée pour expliquer la formation de composés carbonylés lors de la photooxydation de diènes intracycliques [7] ou lors de l'évolution d'endoperoxydes 1-4 [8]. Il a été envisagé que cette isomérisation des endoperoxydes 1-4 en peroxydes 1-2 soit une réaction acidocatalysée. Nous avons effectivement observé que la transformation de 1 en 4, qui ne se produit pas à un degré appréciable dans le benzène pur, devient pratiquement totale, par addition, à la solu-

tion benzénique de 1, d'acide *p*-nitrobenzoïque, de chlorure de zinc ou de méthanol (*fig.* 1). Mais nous avons également constaté qu'elle est encore provoquée par addition de soude méthylique à 2,5 % à une solution benzénique de 1. De plus, l'isomérisation en peroxyde 1-2, 4, ne se produit pas si on remplace le méthanol par des solvants aprotiques de polarité

Solvant	Xylène	i Pr OH	ΦH+S*
θ °C	100	100	25
1 —a→ 2 + O_2	25%	13%	0
1 —b→ 3	50%	23%	0
1 —c→ 4			> 85%
4 —Δ→ 5 + hν	0	30%	

*S = CH_3OH, C_2H_5OH, $ZnCl_2$, p NO_2 Φ CO_2H, $NaOH/CH_3OH$ (2,5%)

Fig. 1.

comparable tels que le nitrométhane ou l'acétonitrile. On peut se demander par suite si le facteur essentiel de l'isomérisation n'est pas la proticité du milieu réactionnel.

Par ailleurs, du point de vue énergétique, une comparaison des peroxydes 1 et 4 paraît actuellement difficile. Si l'on peut en effet évaluer l'apport effectué dans le peroxyde 1-2, 4, par la conjugaison des deux doubles liaisons (de l'ordre de 5 kcal/mole) on ne peut, faute de données précises, évaluer les tensions des deux systèmes polycycliques 1 et 4.

Obtention et structure des produits nouveaux. — Par simple dissolution du photooxyde 1, à température ordinaire dans le mélange

benzène-méthanol (1-1) précipite le dioxétanne 4 (90 %), F_{inst} (déc.) 140°C. (Analyse : $C_{36}H_{26}O_2$, calculé %, C 88,13; H 5,35; trouvé % C 88,14; H 5,38.) Le composé 4 est relativement stable à l'état cristallin et à température ordinaire. Au chauffage à sec ou en solvant, il s'isomérise (50 %) en la dicétone 5 ($C_{36}H_{26}O_2$, F_{inst} 165°C) avec émission de lumière bleu vert ([9]).

Le spectre infrarouge du composé 4 ne présente pas de bande d'absorption dans la région des hydroxyles ou des carbonyles. Son absorption ultraviolette (Et_2O) (λ_{max} 323 nm; log ε_{max} 4,33) est en accord avec la présence d'un enchaînement diénique.

Enfin, le composé 4 est peroxydique, il libère l'iode d'une solution méthanolique d'iodure d'ammonium (80 %) et il est réduit (*fig.* 2) en le diol 6 (55 %) qui est également obtenu mais avec un rendement supérieur (90 %) par réduction de 4 par la thiourée dans le méthanol. La structure du diol 6 ($C_{36}H_{28}O_2$, F_{inst} 216°C) a été établie par l'examen de ses propriétés spectroscopiques et chimiques.

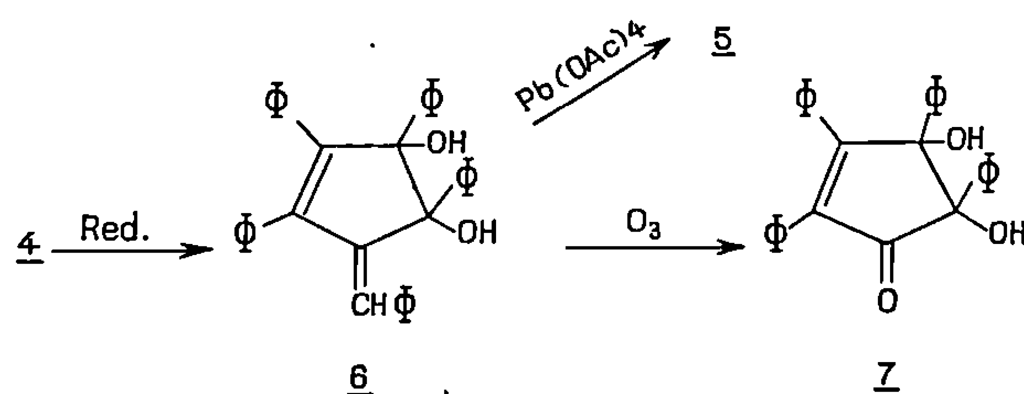


Fig. 2.

Infrarouge (CCl_4) : deux bandes d'OH associé intramoléculaire, à 3 575 et 3 552 cm^{-1} et une bande d'OH associé intermoléculaire à 3 500 cm^{-1}.

Ultraviolet (Et_2O) : λ_{max} 330 nm; log ε_{max} 4,496.

RMN ($CDCl_3$) : 25 H aromatiques entre $\delta = 7,6.10^{-6}$ et $\delta = 6,8.10^{-6}$; 1 (s) H éthylénique à $\delta = 6,75.10^{-6}$; 2 (s) H d'alcool à $\delta = 3,9.10^{-6}$ et $\delta = 3,96.10^{-6}$ échangeables à l'eau lourde.

Le diol 6 est oxydé par action de l'ozone (20 %) en le cétodiol 7 déjà connu ([10]) et préparé indépendamment par oxydation nitrique de la tétracyclone. Enfin, l'action de l'acide periodique dans le T H F ou du tétracétate de plomb dans le benzène, sur le diol 6, fournit (50 %) le composé dicétonique 5 obtenu directement par chauffage du peroxyde 4 (*fig.* 2).

L'analyse chromatographique et spectroscopique de différents échantillons des composés 4, 5 et 6 montre qu'il s'agit vraisemblablement de composés uniques. Il n'est pas possible cependant en fonction des données que nous possédons, d'en préciser la stéréochimie. Nous examinons actuel-

lement le cas de fulvènes moins substitués pour lesquels ce problème paraît plus facile à résoudre.

(*) Séance du 6 juillet 1970.
(1) J.-J. Basselier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2851.
(2) J. Rigaudy, *Journal officiel de l'Union de Chimie pure et appliquée*, 16, 1968, p. 169.
(3) C. Dufraisse, G. Rio et A. Ranjon, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 516.
(4) J. Aubry, *Thèse*, Paris, 1957.
(5) J.-P. Le Roux et J.-J. Basselier, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 970.
(6) D. R. Kearns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, nº 24, 1969, p. 6554.
(7) H. H. Wasserman, K. Stiller et M. B. Floyd, *Tetrahedron Letters*, nº 29, 1968, p. 3277.
(8) J. Rigaudy, R. Dupont et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 269, 1969, p. 416.
(9) F. Mc Capra, *Chemical Communication*, 1968, p. 155.
(10) P. Yates et G. H. Stout, *J. Org. Chem.*, 76, 1954, p. 5110.

(Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Oxydation et Photooxydation, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'esters sulfoniques germaniés et réactions d'échange avec le triméthylchlorosilane.* Note (*) de MM. **Jacques Dubac**, **Georges Manuel** et **Pierre Mazerolles**, transmise par M. Henri Normant.

L'anhydride sulfurique donne une réaction d'insertion dans la liaison Ge-Σ des composés organogermaniques du type $(C_2H_5)_3Ge\text{-}\Sigma$ ($\Sigma = C_2H_5$, $CH=CH_2$, $CH_2CH=CH_2$, C_6H_5, OCH_3, $N(CH_3)_2$, Cl). Les esters sulfoniques germaniés obtenus $(C_2H_5)_3Ge\text{-}OSO_2\text{-}\Sigma$ permettent d'effectuer des réactions de sulfonation (Σ = Ci) et des réactions d'échange avec le triméthylchlorosilane. Celles-ci constituent une nouvelle voie d'accès aux sulfonates du type $(CH_3)_3SiOSO_2\text{-}\Sigma$.

Synthèse de composés organogermaniques sulfonés. — L'action de l'anhydride sulfurique sur les organogermanes n'est connue que sur le tétraméthylgermane ([1]), le *p*-bis-triéthylgermylbenzène ([2]) et un germoxysilane ([3]). Nous avons récemment réalisé la synthèse de sultones organogermaniques par sulfonation des dialcoyl-1.1 germacyclobutanes ([4]).

Ce travail a été poursuivi en confrontant des organogermanes du type $(C_2H_5)_3Ge\text{-}\Sigma$ à l'anhydride sulfurique. Nous avons observé pour $\Sigma = C_2H_5$, $CH=CH_2$, $CH_2-CH=CH_2$, C_6H_5, OCH_3, $N(CH_3)_2$, Cl, l'insertion de SO_3 dans les liaisons Ge—C, Ge—O, Ge—N et Ge—Cl suivant l'équation :



$$(C_2H_5)_3Ge\text{-}\Sigma + SO_3 \rightarrow (C_2H_5)_3GeOSO_2\text{-}\Sigma.$$

L'hydrolyse des sulfonates germaniés $(C_2H_5)_3GeOSO_2\text{-}\Sigma$ ($\Sigma = C_2H_5$, $CH=CH_2$, $CH_2CH=CH_2$, C_6H_5) conduit à l'oxyde de triéthylgermyle $[(C_2H_5)_3Ge]_2O$ et à l'acide sulfonique $\Sigma\text{-}SO_3H$.

Les spectres infrarouges des sulfonates organogermaniques étudiés comportent deux régions d'absorption intense vers 1320 et 1160 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations asymétrique et symétrique du groupement SO_2.

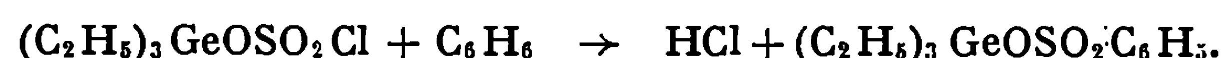
Les données de résonance protonique consignées dans le tableau et les résultats de l'analyse pondérale (C, H, S), confirment également les structures proposées.

Réactivité du chlorosulfonate de triéthylgermyle. — Ce composé, obtenu par sulfonation du triéthylchlorogermane, est un liquide fumant à l'air qui peut être distillé sous vide sans décomposition. Sa réactivité rappelle celle du chlorosulfonate de triméthylsilyle [([7]), ([8])]. Ainsi, confronté sans solvant au triméthylphénylsilane, il donne une réaction de sulfonation exothermique avec formation du triéthylchlorogermane et du benzènesulfonate de triméthylsilyle (Rdt 80 %) :



$$(C_2H_5)_3GeOSO_2Cl + (CH_3)_3SiC_6H_5 \rightarrow (C_2H_5)_3GeCl + (CH_3)_3SiOSO_2C_6H_5.$$

Il réagit aussi sur les hydrocarbures aromatiques, et conduit, par exemple, au reflux du benzène, au benzènesulfonate de triéthylgermyle (Rdt 75 %), également préparé par sulfonation du triéthylphénylgermane :



$$(C_2H_5)_3GeOSO_2Cl + C_6H_6 \rightarrow HCl + (C_2H_5)_3GeOSO_2C_6H_5.$$

TABLEAU.

Sulfonation d'organogermanes du type $(C_2H_5)_3Ge\text{-}\Sigma$ ([a]).

Σ.	Rdt %.	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	Spectres RMN (solvant CCl_4, unité $.10^{-6}$ par rapport au T.M.S).
C_2H_5 ([b])	70	$105/_{0,1}$	1,4630	1,2581	CH_2—S, quartet : 2,9
					CH_3—C—S, triplet : 1,3
$CH=CH_2$	80	$102/_{0,1}$	1,4738	1,2816	CH éthyléniques : 5,6-6,8
$CH_2CH=CH_2$	85	$108/_{0,05}$	1,4745	1,2467	CH éthyléniques : 5,1-6,2
					CH_2—C=, doublet : 3,6
C_6H_5 ([c])	80	$145/_{0,1}$	1,5135	1,2930 ([d])	CH aromatiques : 7,2-7,9
					$(C_2H_5)_3Ge$, multiplet : 1,0-1,4
OCH_3	90	$106/_{0,02}$	1,4558	1,3171	CH_3O, singulet : 3,8
$N(CH_3)_2$	80	$112/_{0,1}$	1,4628	1,2576	$(CH_3)_2N$, singulet : 2,7
Cl	50	$82/_{0,2}$	1,4680	1,4012	$(C_2H_5)_3Ge$, multiplet : 1,0-1,7

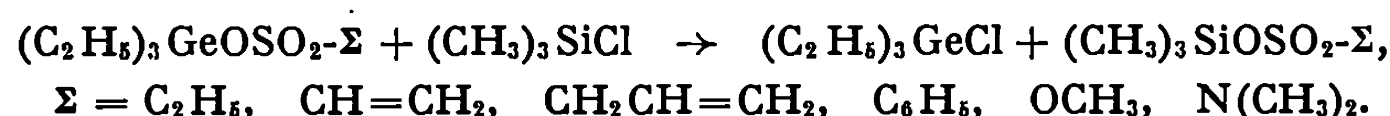
([a]) Conditions expérimentales : une solution de SO_3 à 35 % en poids dans le chlorure de méthylène est additionnée à une solution de l'organogermane dans le même solvant, refroidie au bain de carboglace-acétone.

([b]) Litt. ([5]) : É 289°, n_D^{20} 1,4651, d_D^{20} 1,253.

([c]) Litt. ([6]) : F 38°, É 160°/1,3 mm Hg.

([d]) Produit surfondu.

RÉACTIONS D'ÉCHANGE DES ESTERS SULFONIQUES $(C_2H_5)_3GeOSO_2\text{-}\Sigma$ AVEC LE TRIMÉTHYLCHLOROSILANE. — Les esters sulfoniques germaniés, comme l'a montré Anderson ([5]), peuvent réagir sur les halogénures métalliques. Après avoir obtenu directement ces esters par sulfonation, nous les avons utilisés pour la synthèse d'esters sulfoniques siliciés du type $(CH_3)_3SiOSO_2\text{-}\Sigma$. Dans les cas étudiés, cette réaction exothermique aboutit avec de bons rendements aux esters siliciés attendus, préparés par ailleurs [([7]) à ([11])] :



$$(C_2H_5)_3GeOSO_2\text{-}\Sigma + (CH_3)_3SiCl \rightarrow (C_2H_5)_3GeCl + (CH_3)_3SiOSO_2\text{-}\Sigma,$$
$$\Sigma = C_2H_5,\quad CH=CH_2,\quad CH_2CH=CH_2,\quad C_6H_5,\quad OCH_3,\quad N(CH_3)_2.$$

La sulfonation par l'anhydride sulfurique des organogermanes semble le meilleur procédé de synthèse des esters sulfoniques germaniés. Ces

composés apparaissent comme d'intéressants intermédiaires de synthèse d'esters sulfoniques organométalliques.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) H. SCHMIDBAUR, L. SECHSER et M. SCHMIDT, *J. Organomet. Chem.*, 15, 1968, p. 77.
(2) R. W. BOTT, C. EABORN et T. HASHIMOTO, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3906.
(3) H. SCHMIDBAUR et M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 2137.
(4) J. DUBAC et P. MAZEROLLES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3608.
(5) H. H. ANDERSON, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 910.
(6) J. SATGE, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 519.
(7) N. DUFFAUT, R. CALAS et J. DUNOGUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 512.
(8) R. CALAS, P. BOURGEOIS et N. DUFFAUT, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 243.
(9) P. BOURGEOIS, *Thèse*, Bordeaux, 1970.
(10) M. SCHMIDT et H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 469.
(11) H. NIEBERGALL, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 1235.

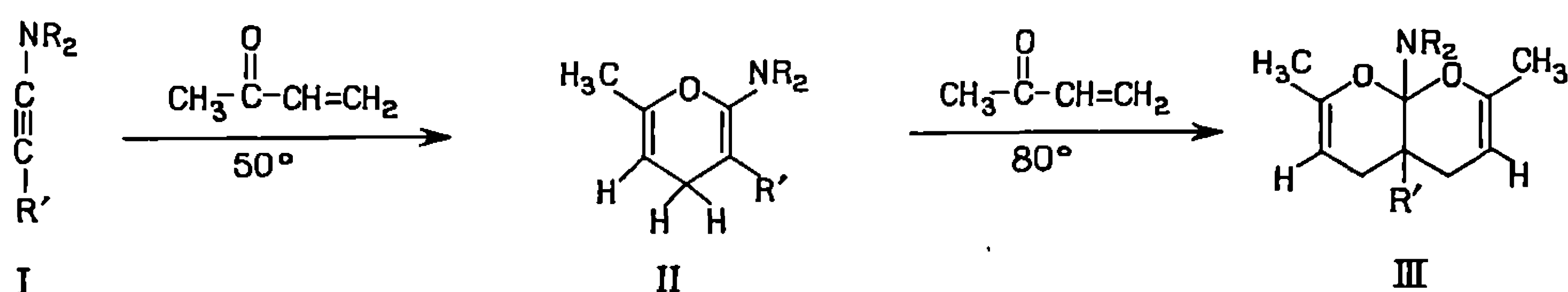
(*Laboratoire des Organométalliques,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'amino-1 dioxa-2.10 bicyclo-(4.4.0) décadiènes-3.8 par cycloaddition des ynamines et des aminals de cétène sur la méthyl-vinyl-cétone.* Note (*) de Mmes **Jacqueline Ficini**, **Janine Besseyre**, MM. **Jean d'Angelo** et **Claude Barbara**, transmise par M. Henri Normant.

L'action des ynamines vraies et des aminals de cétène non substitués sur la méthyl-vinyl-cétone conduit avec de bons rendements à des amino-1 dioxa-2.10 bicyclo-(4.4.0) décadiènes-3.8 (V) sans qu'on puisse isoler les amino-γ-pyrannes, intermédiaires de la réaction. L'hydrolyse aisée des bi-adduits (V), est contrôlée par le pH du milieu.

L'attaque de la double liaison carbone-carbone des dérivés carbonylés α, β-insaturés acycliques par les ynamines (I) (R'= alcoyle), conduit après hétérocyclisation à des amino-γ-pyrannes du type (II) [1]. En effet, l'énergie requise par une réaction ultérieure du système γ-pyrannique (présentant l'enchaînement des O, N-acétals de cétènes) sur le dérivé γ, β-éthylénique, n'est pas atteinte dans les conditions où se déroule la cycloaddition des ynamines ($T < 50°$).

Nous montrons ici qu'une élévation de la température de la réaction favorise la cycloaddition des amino-γ-pyrannes avec les cétones insaturées, mais provoque dans le même temps une polymérisation qui peut être totale. En effet, s'il est, par exemple, possible de mettre en évidence la présence d'un bi-adduit du type (III) à côté du γ-pyranne (II), correspondant, lorsque l'on oppose à 80°, au lieu de 50°, le morpholinopropyne [2] à la méthyl-vinyl-cétone, on obtient seulement des polymères lorsqu'on s'adresse au N, N-diéthylaminopropyne [[2], [3]] dans ces conditions forcées.



Le triméthyl-3.6.9, morpholino-1 dioxa-2.10 bicyclo-(4.4.0) décadiène-3.8 (III) [F 65° (hexane); infrarouge : 1695 cm^{-1} (CCl_4); RMN [4] : δ_{CH_3} angulaire $1,1.10^{-6}$ (s), δ_{CH_3} vinyliques $1,7.10^{-6}$ (s), $\delta_{=CH}$ $4,5.10^{-6}$ (m) (CCl_4)] est séparé du γ-pyranne (II) (R_2= morpholino, $R'= CH_3$) [$É_8$ 95-100°; infrarouge : 1730 cm^{-1} (film); RMN : δ_{CH_3} vinyliques 1,6 et $1,7.10^{-6}$, $\delta_{=CH}$ $4,4.10^{-6}$ (CCl_4)] par chromatographie sur colonne (alumine standard, éluant : hexane).

Ce même pyranno-pyranne (III) (R = morpholino, $R'= CH_3$) peut être obtenu pur à partir du γ-pyranne (II) correspondant. Il est possible,

en effet, d'isoler le pyranne si l'on oppose le morpholinopropyne à la méthyl-vinyl-cétone à une température de 50°, puis de le faire réagir sur une nouvelle mole de méthyl-vinyl-cétone en portant les réactifs à une température de 80°. Les rendements en bi-adduits (III) (30 %) sont néanmoins abaissés à cette température par une polymérisation du γ-pyranne. On devait atteindre plus facilement les pyrannopyrannes (III) ne possédant pas de substituants angulaires (R'= H), en s'adressant aux ynamines non substituées, précurseurs d'amino-γ-pyrannes (II) stériquement peu encombrés. La vitesse de la réaction de ces γ-pyrannes avec les cétones insaturées pouvait être suffisamment accélérés par rapport à celle de leurs homologues substituées (R'= alcoyle) pour que leur cycloaddition ait lieu à une température où leur polymérisation serait négligeable.

C'est en fait ce que l'on observe puisque les rendements en pyrannopyrannes (III) (R'= H) peuvent atteindre 70 %, mais l'on constate également qu'il n'est alors plus possible d'arrêter la réaction au stade des γ-pyrannes (II) non substitués (R'= H), car leur réactivité devient comparable à celle des ynamines.

Les résultats expérimentaux concernant la réaction de quelques ynamines vraies [(2), (3)] (R'= H) avec la méthyl-vinyl-cétone sont consignés dans le tableau suivant (5) :

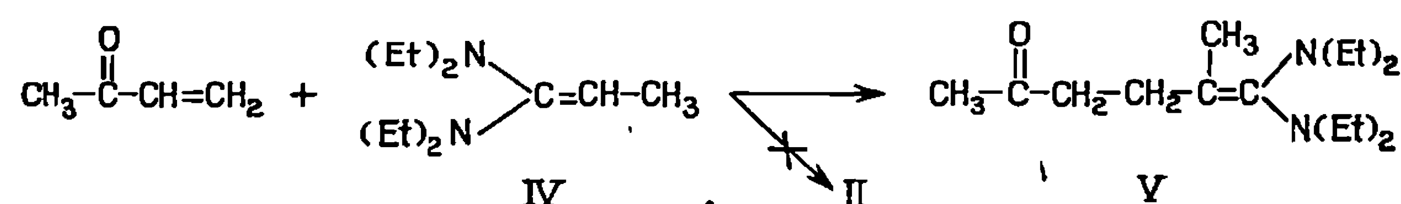
R'—C≡C—NR₂.		(A).	(B).	(C).	(D).
Conditions expérimentales..		Dioxanne, 20°, 2 h	Dioxanne, 50°, 4 h	Dioxanne, 80°, 8 h	Dioxanne, 70°, 6 h
Bi-adduits (III)	Rdt (%)......	60 %	70 %	55 %	45 %
	É ou F (°C)....	$É_{0,1}$ 83-84	F 72		$É_{0,07}$ 116

(A) HC≡CN(Et)₂; (B) HC≡C—N⟨morpholino⟩; (C) H₂C=C(N⟨morpholino⟩)₂; (D) HC≡C—N(C₆H₅)(CH₃).

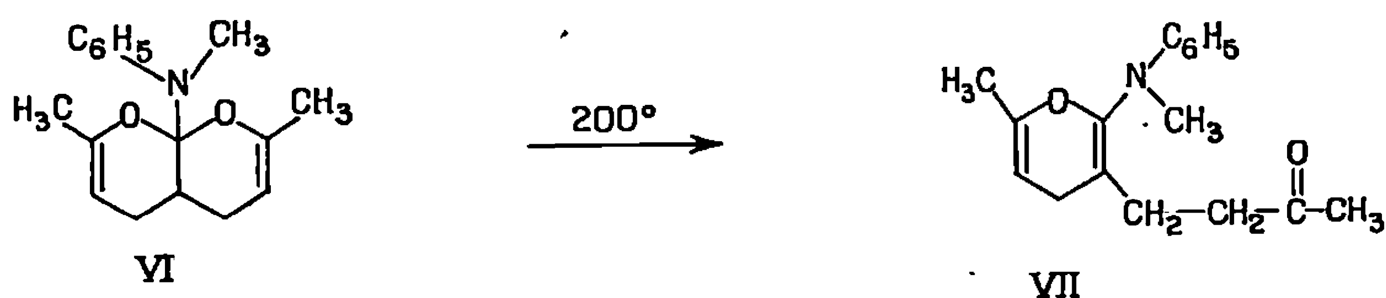
Les spectres de RMN des bi-adduits (III) présentent, dans tous les cas, les singulets caractéristiques des méthyles vinyliques à $1,7.10^{-6}$, ainsi que les multiplets correspondant aux hydrogènes vinyliques à $4,4.10^{-6}$. De plus, leurs spectres infrarouges sont en accord avec celui du diméthyl-3.9 N, N-diméthylamino-1 dioxa-2.10 bicyclo-(4.4.0) décadiène-3.8 déjà préparé par réaction du N, S-acétal de cétène correspondant avec la méthyl-vinyl-cétone (6) ($\nu_{C=C}$ 1690 cm^{-1}, CCl_4). Nous montrons que les N, N-acétals de cétènes non substitués peuvent être, comme les N, S-acétals de cétènes et les ynamines vrais, des précurseurs des systèmes bicycliques (III). C'est ainsi, par exemple, que le dimorpholino-1.1 éthène (7) conduit, avec 55 % de rendement, au même bi-adduit que le morpholino-

propyne, mais dans des conditions relativement plus dures et avec un rendement inférieur (*voir* tableau des résultats).

Il est intéressant de noter que les ynamines substitués (I) restent, par contre, des réactifs de choix dans la préparation des amino-γ-pyrannes du type (II), car si le dimorpholino-1.1 propène-1 conduit, comme le morpholinopropyne, mais avec des rendements inférieurs, au γ-pyranne correspondant, le N, N-diéthylamino-1.1 propène-1 (IV) [7] a un comportement très différent de celui du N, N-diéthylaminopropyne, puisqu'il ne donne pas le γ-pyranne (II) mais l'adduit de Stork (V) [$\acute{E}_{0,05}$ 85°, infrarouge : 1720 cm^{-1}, 1635 cm^{-1} (film); RMN : δ_{CH_2} vinylique 1,5.10^{-6} (s), $\delta_{\underset{\|}{C}-CH_3}$ 2,18.10^{-6} (s)] avec un rendement de 75 %.



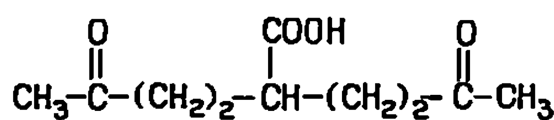
Les pyrannopyrannes (III) sont des dérivés relativement stables à la température ordinaire, mais se décomposent thermiquement en des mélanges non définis, à l'exception de (VI) qui se réarrange quantitativement en amino-γ-pyranne (VII) [$\acute{E}_{0,08}$ 128°, infrarouge : 1725 cm^{-1} (film)], par chauffage à 200°, pendant 30 mn.



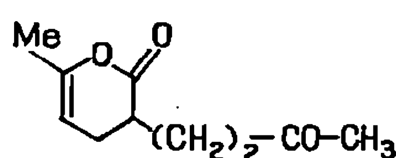
La réactivité des bi-adduits (III) est actuellement à l'étude. Signalons que leur hydrolyse rapide se fait avec d'excellents rendements et qu'elle peut être contrôlée par le pH du milieu. En milieu franchement acide (solution HCl à 10 %), l'adduit (III) (R = morpholino, R'= H) conduit au dicétoacide (VIII) [F 45°, infrarouge 1700 cm^{-1} (CCl_4), Rdt 90 %] alors qu'en milieu faiblement acide (solution équimolaire de chlorhydrate de N, N-diéthylaniline), la réaction s'arrête à la céto-lactone (IX) [$\acute{E}_{0,01}$ 70°, infrarouge : 1715, 1765 cm^{-1} (film), Rdt 80 %] qui s'hydrolyse facilement en dicéto-acide (VIII). Par contre, à des pH moins acides (chlorhydrate de morpholine ou de diméthylamine), l'hydrolyse évolue vers le dicétoamide (X) [$\acute{E}_{0,1}$ 105°, infrarouge : 1715 cm^{-1}, 1640 cm^{-1} (film)].

La lactone d'énol (IX) ne doit pas être un intermédiaire de la réaction d'hydrolyse du bi-adduit (III) (R = morpholino, R'= H) en dicétoamide (X), puisque, quel que soit le chlorhydrate de l'amine utilisée

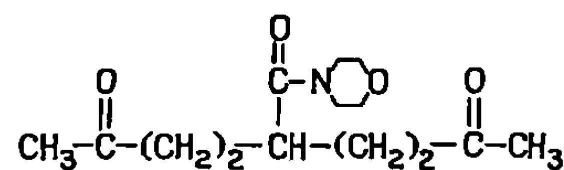
(morpholine ou diméthylamine en présence des amines correspondantes), le motif morpholino présent dans le bi-adduit se retrouve seul dans l'amide (X). A des pH franchement basiques (soude à 2 %), le bi-adduit est stable et l'hydrolyse n'a pas lieu.



VIII



IX



X

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) J. Ficini et A. Krief, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1427.

(2) (*a*) A. J. Hubert et H. G. Viehe, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 228; (*b*) Nous avons préparé le morpholinopropyne par la méthode que nous avons proposée (3a).

(3) (*a*) J. Ficini et C. Barbara, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 871 et 1965, p. 2787; (*b*) P. Montijn, E. Harryman et L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82, 1964 p. 1211. Le N, N-diéthylaminopropyne est commercial (Établissements Fluka).

Le morpholinoacétylène ($É_{18}$ 64-65°) est préparé (Rdt 40%) par la méthode que nous avons proposée (3a); il est signalé par son spectre infrarouge dans la littérature (8).

(4) « Varian » T 60, référence interne tétraméthylsilane.

(5) Les dérivés décrits ici présentent des analyses élémentaires correctes.

(6) T. Muraiyama, S. I. Aizawa et T. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1967, p. 2641.

(7) H. Baganz et L. Domaschke, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 2095.

(8) R. Buijle, A. Halleux et H. G. Viehe, *Angew. Chem. Internat.*, 1966. p. 584.

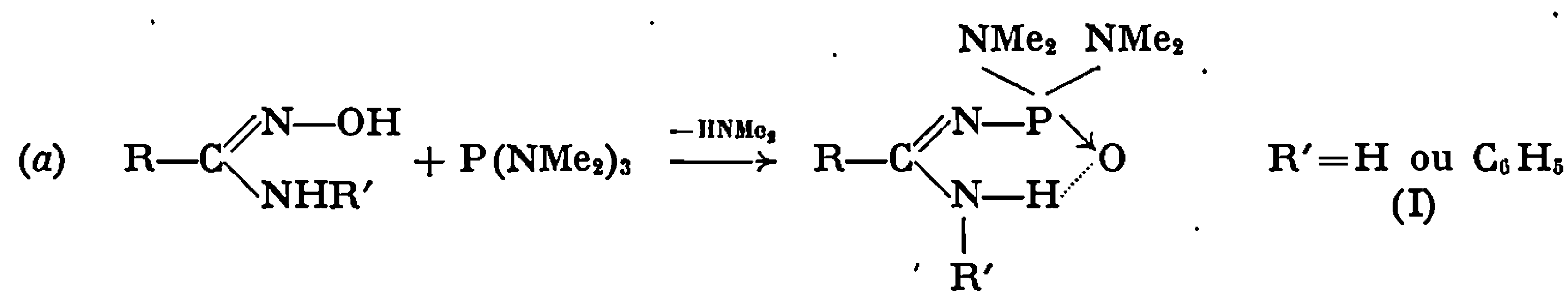
(Laboratoire de Chimie organique de Synthèse, 8, rue Cuvier, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des aminophosphines sur quelques amidoximes : action de la tris-(diméthyl-amino)-phosphine.* Note (*) de MM. **Lucien Lopez** et **Jean Barrans**, présentée par M. Henri Normant.

On a abordé l'étude des réactions de quelques amidoximes simples et substituées sur la tris-(diméthylamino)-phosphine. On obtient, en particulier, des oxydes de bis-(diméthylamino)-phosphine et des dérivés de diaza-1.3 diphosphétidine-2.4.

La tris-(diméthylamino)-phosphine donne avec les amidoximes simples, les amidoximes N-substituées et O-substituées des réactions différentes.

Les amidoximes simples et N-monosubstituées conduisent à des oxydes de bis-(diméthylamino)-phosphine selon la réaction



Le spectre de RMN de ^{31}P du composé (I) donne un signal unique vers -23.10^{-6} (tableau II). L'examen des spectres d'absorption dans l'infrarouge des composés en solution diluée dans CCl_4 ou $CHCl_3$ indique qu'ils existent sous forme chélatée : la chélation se faisant entre un atome d'hydrogène d'un groupement NH_2 ou NHR' et l'atome d'oxygène du groupement P(O) (tableau I).

Dans les spectres de RMP des composés en solution dans $CDCl_3$, les deux protons du groupement NH_2 sont inéquivalents et ont des dépla-

TABLEAU I.

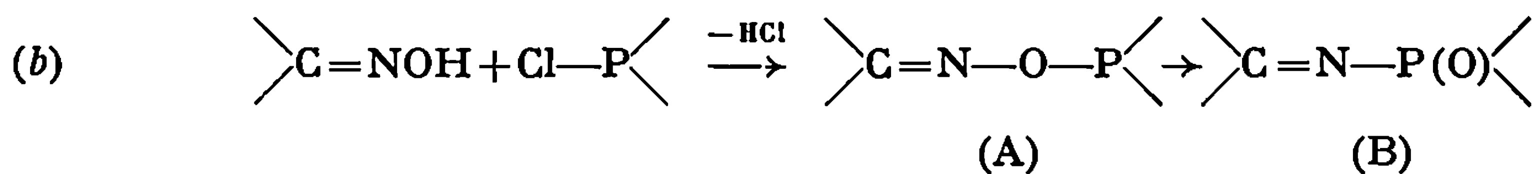
Fréquences observées dans les spectres infrarouges des composés (I).

Composés (I). R.	R'.	N°	Solvant.	Infrarouge. ν(NH₂ anti.) (cm⁻¹) libre.	associé.	ν(NH₂ sym.) ou ν(NH) (cm⁻¹) libre.	associé.
CH_3	H	(I *a*)	CCl_4	–	3 501	3 410 *e* (*)	3 280
			HCl_3	–	3 498	3 405 *e*	3 295
CH_3	C_6H_5	(I *b*)	CCl_4	–	–	3 442	–
			$CHCl_3$	–	–	3 436	–
n-C_3H_7	H	(I *c*)	CCl_4	3 535	3 501	3 410 *e*	3 307
			$CHCl_3$	3 530	3 498	3 410 *e*	3 299
C_6H_5	H	(I *d*)	CCl_4	–	3 502	–	3 275
			$CHCl_3$	–	3 499	–	3 295
$C_6H_5CH_2$	H	(I *e*)	CCl_4	3 500 *e*	3 480	3 412 *e* (*)	3 275
			$CHCl_3$	3 500 *e*	3 477	3 405	3 295

(*) *e* : épaulement.

cements chimiques nettement différents; dissous dans le diméthylsulfoxyde-d_6, ils ont même déplacement chimique (tableau II), ce qui laisse penser que la liaison intramoléculaire est rompue dans ce solvant. Par ailleurs, les spectres de RMP montrent aussi un doublet correspondant à 12 protons vers $2,6.10^{-6}$, attribuable à deux groupements $—N(CH_3)_2$ lié à un atome de phosphore.

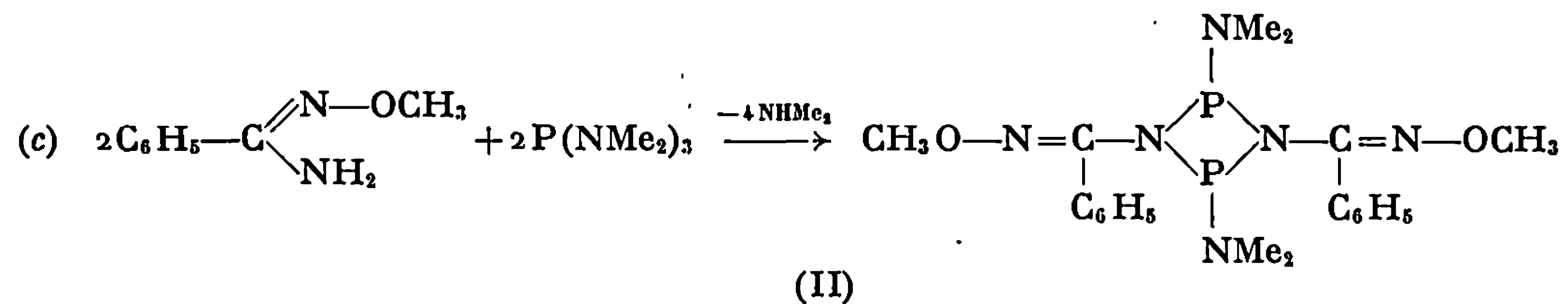
Les oximes réagissent sur les chlorophosphites à basse température selon la réaction



Le composé (A) s'isomérise en (B) dès que la température est supérieure à 0°C ([1]). Nous pensons que les amidoximes simples réagissent d'une façon semblable avec l'aminophosphine, ce qui est en accord avec la réaction (*a*).

La N-diéthylbenzamidoxime donne avec la tris-(diméthylamino)-phosphine une réaction différente, on obtient un composé dont le glissement chimique ($\delta^{31}P$) est de -41.10^{-6} et dont la structure n'a pas encore été établie.

La O-méthyl benzamidoxime donne avec la tris-(diméthylamino)-phosphine un composé auquel nous avons attribué la structure (II), selon la réaction



soit la bis-(diméthylamino)-2.4 di-(méthoxy-1 phényl-2) azaéthényl-1.3 diaza-1.3 diphosphétidine-2.4.

Le spectre de RMN en ^{31}P présente un pic unique à -166.10^{-6}; ce glissement chimique est comparable à celui que l'on observe dans le spectre de diazaphosphétidines ([2]). Le spectre de résonance protonique est conforme à la structure proposée; en particulier, il présente un signal à $2,57.10^{-6}$, exemple de couplage virtuel déjà signalé dans des cycles comparables [([2]), ([3])].

Partie préparative. — On chauffe à reflux, en agitant, une solution de 0,1 mole d'amidoxime et 0,1 mole d'aminophosphine, dans 100 ml de benzène. L'amine dégagée est dosée par une solution d'acide 1 N, ce qui permet de suivre la réaction au cours du temps (1-2 h selon l'amidoxime). La solution est ensuite concentrée sous vide, on ajoute 100 ml d'éther

sec et on laisse reposer à 0°C pendant 24 h. On isole un précipité que l'on recristallise plusieurs fois dans le benzène, excepté (I c) (tableau II), qui est distillé sous une pression de 0,05 mm de mercure. On a ainsi isolé avec un rendement de 50 à 60 % les composés mentionnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Glissements chimiques caractéristiques et température de fusion ou d'ébullition des composés (I) et (II).

Composés.	δ (^{31}P) 10^{-6}.	δ (^{1}H) NH_2 $CDCl_3$.	δ (^{1}H) NH_2 DMS-d_6.	F ou É (°C).
(I *a*)	— 23	6,32 7,88	7,4 –	F 105
(I *b*)	— 19	–	–	F 147
(I *c*)	— 23	–	–	$É_{0,05}$ 100
(I *d*)	— 23	6,54 8,32	8,20 –	F 115
(I *e*)	— 23	5,95 8,10	7,75 –	F 100
(II)	—166	–	–	F 150

(*) Séance du 27 juillet 1970.

(1) YU. L. KRUGLYAK et coll., *Zh. Obshch. Khim.*, 39, (1), 1969, p. 215-216.
(2) J. DEVILLERS, M. WILLSON et R. BURGADA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 11, 1968, p. 4670-4671.
(3) M. BECKE-GOEHRING et L. LEICHNER, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p. 686.

(*Laboratoire Chimie P. C. IV,*
118, *route de Narbonne*, 31-*Toulouse*-04,
Haute-Garonne.)

ERRATUMS.

—

(*Comptes rendus* du 6 juillet 1970.)

Note présentée le 25 mai 1970, de Mme *Judith Blass*, Action du formol sur les valvules aortiques de porc utilisées pour hétérogreffes :

Page 95, 6e ligne en partant du bas, *au lieu de* Elles se situent entre glycine et alamine, *lire* Elles se situent entre glycine et arginine.



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétooptique des tétrakis-(trihalogéno-phosphine)-nickel* ([1]). Note (*) de MM. **Jean-Michel Savariault**, **Patrick Cassoux** et **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie.

La remarquable sensibilité de l'effet Faraday à la présence de liaisons donneur-accepteur σ et $(\sigma + \pi)$ d'une part, et à l'existence d'un système électronique π délocalisé d'autre part, a été déjà fréquemment constatée au laboratoire. Il nous a donc paru indiqué de compléter ([1]) l'étude des propriétés magnétooptiques des composés de coordination du type $Ni(PX_3)_4$ ($X = F$, Cl et Br) dans le but d'apporter une nouvelle contribution à la connaissance de l'état électronique $(\sigma + \pi)$ des liaisons nickel-phosphore de ces molécules.

Préparation et caractérisation. — Le tétrakis-(trifluorophosphine)-nickel, $Ni(PF_3)_4$, a été préparé par la méthode de Wilkinson ([2]), à partir de $Ni(PCl_3)_4$ et de PF_3 à une température de 70-75°C et sous une pression de 200 atmosphères, et en adoptant les améliorations proposées par Loutellier et Bigorgne ([3]). La détermination de la teneur en nickel et les spectrographies infrarouge et de résonance magnétique nucléaire du ^{19}F et du ^{31}P nous ont permis de nous assurer de la pureté des échantillons obtenus.

Analyse : $F_{12}P_4Ni$, calculé %, Ni 14,3; trouvé %, Ni 14,0; E_{700} 69°C; d_4^{20} 1,8330; n_D^{20} 1,3425. [Litt. : E_{760} 70,7°C; d_4^{25} 1,800; n_D^{27} 1,3352 ([2])].

Le dérivé bromé, $Ni(PBr_3)_4$, a été obtenu selon une méthode décrite par Wilkinson ([2]). Cet auteur préconise de faire réagir à 70°C un excès de tribromure de phosphore sur $Ni(PCl_3)_4$. Toutefois, $Ni(PBr_3)_4$ s'étant révélé être très peu soluble dans PBr_3 lui-même, nous avons observé à 70°C une décomposition totale de ce complexe au fur et à mesure de sa formation et de sa précipitation. De nombreux essais nous ont montré qu'il est préférable de ne pas dépasser la température de 65°C et d'opérer avec un excès considérable de PBr_3 (40 Moles de PBr_3 pour 1 Mole de $Ni(PCl_3)_4$). Dans ces conditions le composé formé est presque totalement soluble à 65°C et ne cristallise qu'après refroidissement du mélange réactionnel et évaporation de PCl_3. Les cristaux obtenus se présentent sous la forme de petits cubes de 1 mm d'arête et de couleur rouge foncé.

Analyse : $Br_{12}P_4Ni$, calculé %, Br 84,0; P 10,85; Ni 5,14; trouvé %, Br 84,2; P 10,88; Ni 5,05.

Le dérivé chloré, $Ni(PCl_3)_4$, avait déjà été préparé et étudié par l'un d'entre nous ([4]).

L'EFFET FARADAY. — L'étude magnétooptique de ces molécules a été conduite dans les conditions habituelles du laboratoire ([5]).

Le dérivé fluoré, étant un liquide, a pu se prêter à des mesures directes. $Ni(PBr_3)_4$ par contre, solide à la température ordinaire, a dû être étudié en solution dans le coordinat lui-même. La très faible solubilité de cette molécule dans PBr_3 (de l'ordre de 3 g/l) comme dans la plupart des solvants usuels, semblait devoir rendre impossible une détermination précise de sa rotation magnétique moléculaire. Dans ce cas particulier toutefois, comme le montre un calcul d'erreur et comme le prouve la cohérence des résultats expérimentaux, cette étude conduit à des valeurs assez significatives pour pouvoir être exploitées.

L'ensemble de ces résultats est rapporté dans le tableau I ($\lambda = 0{,}578\ \mu$; $t = 20^\circ C$).

TABLEAU I.

Composé.	Concentration des solutions (g/l).	$(\rho)(Ni(PX_3)_4)$ (μr).	$(\rho)_M(Ni(PX_3)_4)$ (μr).
$Ni(PF_3)_4$........	Pur	5,26	2 160
$Ni(PCl_3)_4$.......	–	11,53 ([4])	7 010 ([4])
$Ni(PBr_3)_4$.......	2,09	12,57	14 350
	2,52	12,27	14 010
	3,10	11,99	13 690
	Moyennes...	12,28	14 020

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Les rotations magnétiques moléculaires, $(\rho)_M$, du tableau I peuvent être utilisées, pour évaluer en première approximation le module magnétooptique des liaisons (Ni.P) de tels édifices :

$$(\rho)\ (Ni.P) = \frac{(\rho)_M(Ni(PX_3)_4)}{4} - (\rho)_M(PX_3) + 2\rho(e)_P,$$

$(\rho)_M(PX_3)$ étant la rotation magnétique moléculaire du coordinat libre et $2\rho(e)_P$ la contribution de la paire électronique libre initialement portée par l'atome de phosphore [([6]), ([7]), ([8])].

Le tableau II rassemble les résultats de ce calcul et appelle les remarques suivantes :

1° Le module magnétooptique des liaisons (Ni.P), (ρ) (Ni.P), présente dans les trois cas étudiés des valeurs positives qui apparaissent comme très considérables même si l'on tient compte du fait que les dérivés étudiés ont une dispersion rotatoire magnétique un peu anormale ($\rho_{546}/\rho_{578} \sim 1{,}20$) en raison de la proximité relative de leur première bande d'absorption

TABLEAU II.

Composé.	$(\rho)_M(Ni(PX_3)_4)$ (μr).	$(\rho)_M(PX_3)$ (μr).	$2\rho(e)_P$ (μr).	(ρ) (Ni.P) (μr).
$Ni(PF_3)_4$.....	2 160	214 (6)	192 (8)	518
$Ni(PCl_3)_4$.....	7 010 (4)	787 (7)	300 (8)	1266
$Ni(PBr_3)_4$.....	14 020	1671 (*)	300 (8)	2134

(*) Litt. : 1650 (9).

dans l'ultra-violet ($\lambda = 0{,}315\ \mu$ pour le dérivé chloré). Ce phénomène, déjà observé dans le cas de $Ni(PCl_3)_4$ (4), se retrouve donc dans celui du dérivé fluoré et surtout dans celui du dérivé bromé. Il est d'autant plus remarquable que l'on sait (10) que l'édification d'une liaison donneur-accepteur entre un acide de Lewis et une base se traduit presque toujours par une diminution, parfois importante, de la rotation magnétique du complexe ainsi formé si on la compare à la somme des grandeurs moléculaires caractérisant l'acide et la base isolés.

Il est par ailleurs bien connu (11) (12) que la présence dans une molécule d'électrons π localisés — et *à fortiori* délocalisés — s'accompagne en tous cas d'une activité magnétooptique positive tellement considérable que l'effet Faraday s'avère, de ce point de vue, l'une des méthodes physicochimiques les plus sensibles à la mise en évidence d'un tel phénomène. Dans ces conditions l'ordre de grandeur des modules magnétooptiques des liaisons (Ni.P) étudiées semble impliquer une certaine multiplicité de ces dernières, et même sans doute une possible délocalisation des électrons π issus du nickel.

2° Même si l'on tient compte de l'incertitude avec laquelle est déterminé (ρ) (Ni.P) (13), cette grandeur varie d'une manière tout à fait significative quand on passe du dérivé fluoré au dérivé bromé. Une telle variation donne toute raison de penser que la multiplicité des liaisons (Ni.P) et l'éventuelle délocalisation dont nous venons de parler présentent dans ces molécules un caractère très variable.

(*) Séance du 3 août 1970.
(1) Travail effectué dans le cadre de la R. C. P. 47 du C. N. R. S.
(2) G. WILKINSON, *J. Amer. chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5501.
(3) A. LOUTELLIER et M. BIGORGNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3186.
(4) F. GALLAIS et H. HARALDSEN, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1.
(5) J.-P. LAURENT, *Ann. Chim.*, (13), 6, 1961, p. 677.
(6) P. SWYSEN et D. VOIGT, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 921.
(7) M.-C. LABARRE, D. VOIGT et R. WOLF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1593.
(8) P. CASSOUX, P. CASTAN, P. SWYSEN, M.-C. LABARRE et J.-F. LABARRE, *J. Chim. phys.*, 66, 1969, p. 1770.

([9]) R. DE MALLEMANN et F. SUHNER, *J. Phys. Radium*, 9, 1926, p. 11.
([10]) F. GALLAIS, J.-F. LABARRE, J.-P. LAURENT et P. DE LOTH, *J. Chim. phys.*, 1970, p. 375.
([11]) J.-F. LABARRE, *Ann. chim.*, (13), 8, 1963, p. 45.
([12]) J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2463.
([13]) Dans le cas le plus défavorable :

$$(\rho)_M (Ni(PBr_3)_4) = 14\,020 \pm 500,$$

entraîne :

$$(\rho)(Ni.P) = 2134 \pm 150$$

(*Département de chimie inorganiq*
38, *rue des Trente-six-Ponts,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétooptique et magnétique de la liaison carbone-zinc.* Note (*) de MM. **Gaston Lévy** et **Philippe de Loth** transmise par M. Fernand Gallais.

Des travaux entrepris au laboratoire depuis plusieurs années ont permis de déterminer la rotation magnétique de nombreuses liaisons covalentes σ, (C — E), entre le carbone et un élément E appartenant aux différents groupes de la classification périodique et d'en suivre l'évolution en fonction de la position de E dans la Table de Mendeleiev [1].

Dans le cadre de ce travail d'ensemble nous nous sommes intéressés à l'étude magnétooptique et magnétique des dérivés alcoylés d'un certain nombre d'éléments du groupe II. Après l'étude de la liaison carbone-mercure [2], cette Note rassemble les résultats que nous avons pu obtenir au sujet des dialcoylzincs, ZnR_2 ($R=C_2H_5$ à $n-C_7H_{15}$).

Effet Faraday. — Les rotations magnétiques (spécifiques $[\rho]$ et moléculaires $[\rho]_M$) qui figurent dans le tableau I ont été mesurées dans les conditions habituelles au laboratoire [3]. Elles sont exprimées en microradians, pour la radiation $\lambda = 0{,}578\ \mu$ ($t = 20^{\circ}C$).

Tableau I.

Composé.	$[\rho]$.	$[\rho]_M$.	ρ(C — Zn).
(I) $Zn(C_2H_5)_2$	6,072	749_5	220_0
(II) $Zn(n-C_3H_7)_2$	6,112	926_2	235_2
(III) $Zn(n-C_4H_9)_2$	5,967	1071_6	234_8
(IV) $Zn(n-C_5H_{11})_2$	5,883	1221_1	236_5
(V) $Zn(n-C_6H_{13})_2$	5,786	1363_4	235_0
(VI) $Zn(n-C_7H_{15})_2$	5,737	1510_2	235_5

La rotation magnétique de la liaison (C—Zn) en a été déduite au moyen de la relation :

$$\rho(C - Zn) \equiv \rho\left(\frac{C}{4} - \frac{Zn}{2}\right) = \frac{1}{2}[\rho_M(ZnR_2) - 2\rho(R)],$$

en utilisant les valeurs de $\rho(R)$ précédemment indiquées [4].

Elle demeure constante quand R varie de $n-C_3H_7$ à $n-C_7H_{15}$ mais s'écarte de sa valeur moyenne dans le cas du dérivé éthylique. Nous retrouvons ici un fait déjà observé plusieurs fois au laboratoire, en particulier lors de l'étude des dérivés alcoylés de l'aluminium [5], du germanium [6], du mercure [2]. Si l'on excepte ce terme éthylique, on constate que ρ(C—Zn) est pratiquement égal à 235 μrd. Cette valeur s'intègre bien dans le cadre de l'évolution dégressive de la rotation magnétique de la liaison (C — E)

TABLEAU II.

Composé.	$10^6 \chi_M$.	$10^6 \chi_{Zn-C}$.
(I).....................	— 69,1	—10,4
(II).....................	— 90,5	— 9,7
(III).....................	—113,4	— 9,8
(IV).....................	—134,8	— 9,3
(V).....................	—158,6	— 9,6
(VI).....................	—171,8	— 9,5

quand on passe de la colonne II à la colonne IV au sein de la quatrième période, évolution traduisant la diminution de la proportion de caractère *s* de l'orbitale atomique de E :

$$\frac{C}{4}-\frac{Zn}{2} \qquad \frac{C}{4}-\frac{Ga}{3} \qquad \frac{C}{4}-\frac{Ge}{4}$$

$$235\ \mu r \qquad 165\ \mu r \qquad 101\ \mu r$$

On peut même constater que cette évolution est parfaitement linéaire.

ÉTUDE MAGNÉTIQUE. — Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées à l'aide du dispositif du laboratoire ([7]) et leurs résultats rapportés à l'eau ($10^6 \chi_{H_2O} = -0{,}720$ u.é.m. C. G. S.) sont rassemblés dans le tableau II.

En faisant les mêmes restrictions que précédemment on voit que la liaison C—Zn peut être incluse dans la systématique de susceptibilité de liaisons avec un module sensiblement égal à $-9{,}6.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S.

TABLEAU III.

Composé.	E(°C/mm Hg).	d_4^{20}.	Analyse Zn %. Trouvé.	Calculé.
(1)...........	118_{760}	1,191	52,6	53,0
(2)...........	39_{10}	1,087	43,5	43,8
(3)...........	82_{12}	1,035	36,4	36,5
(4)...........	$48_{0,25}$	1,004	31,7	31,5
(5)...........	$70_{0,25}$	0,988	27,6	27,8
(6)...........	$68_{0,1}$	0,978	24,6	24,8

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION. — Les composés étudiés ont été préparés selon la méthode préconisée par Noller ([8]) et mise au point par Hatch, Sutherland et Ross ([9]). Elle consiste essentiellement à faire agir, sous atmosphère d'argon, un mélange d'iodure et de bromure d'alcoyle sur un couple Zn—Cu à 8 % de cuivre. Les termes éthylique et butylique étaient des produits commerciaux que nous avons soigneusement distillés

avant leur utilisation. Sur chaque produit distillé nous avons effectué un dosage gravimétrique du zinc selon la technique utilisée par Hatch, Sutherland et Ross [9].

Le tableau III rassemble les constantes physiques et les résultats de l'analyse des dialcoylzincs étudiés. Il permet de penser que ces composés ont été obtenus dans un état de pureté satisfaisant.

(*) Séance du 3 août 1970.

(1) F. Gallais, J.-F. Labarre et Ph. de Loth, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 247.
(2) G. Lévy, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1139.
(3) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.
(4) J.-F. Labarre, *Ann. Chim.*, 13, n° 6, 1963, p. 45.
(5) Ph. de Loth, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Toulouse, 1967.
(6) P. Mazerolles, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Toulouse, 1959.
(7) J.-P. Laurent, *Ann. Chim.*, 13, n° 6, 1961, p. 677.
(8) C. R. Noller, *Org. Syn., Coll.*, vol. II, 1949, p. 184.
(9) L. F. Hatch, G. Sutherland et W. J. Ross, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 1130.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trente-six-Ponts,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CATALYSE. — *Rôle de sites d'activité différente dans l'isomérisation du* cis-*butène*-2 *sur catalyseur silice-alumine.* Note de M[lles] **Danielle Ballivet**, **Denise Barthomeuf** et M. **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

La fixation sur un catalyseur silice alumine, par échange ou adsorption, de réactifs convenablement choisis parmet de montrer que les sites actifs dans l'isomérisation du *cis*-butène-2 font intervenir les différents types de centre superficiels suivants : oxydants, réducteurs, acides de Lewis et de Brönsted.

L'isomérisation du *cis*-butène-2 en butène-1 et *trans*-butène-2 a été étudiée en présence d'un catalyseur silice-alumine acide. Il a été montré par ailleurs que la vitesse initiale d'isomérisation sur un catalyseur neuf est la somme de deux termes $v = v_1 + v_2$ ([1]). A chacun d'eux est associée une loi de décroissance de l'activité catalytique en fonction du temps. Ce résultat conduit à penser que les centres responsables de l'isomérisation sont de deux types différents. Afin de préciser quel site actif peut être associé à l'une ou l'autre vitesse, des essais systématiques d'empoisonnement ont été effectués.

Quatre catégories de réactifs ont été employées afin de couvrir toute la gamme des centres superficiels qui interviennent dans la catalyse. Ainsi le thianthrène, l'anthracène et la phénothiazine réagissent avec les sites oxydants et le gaz ammoniac avec les centres acides de Brönsted et de Lewis. Les ions sodium s'échangent avec les protons. Le trinitrobenzène et le tétracyanoéthylène neutralisent les sites réducteurs.

Les ions sodium ont été introduits dans les solides par agitation avec des solutions de chlorure, acétate ou carbonate de sodium. Les quantités ainsi fixées sont données dans le tableau. Les autres réactifs (tableau) ont été adsorbés *in situ* sur les solides juste avant la mesure de l'activité catalytique. Celle-ci est déterminée à 85° dans un microréacteur par passage d'un mélange gazeux hydrogène-butène sur le catalyseur traité, avant toute adsorption, à 400°. Les produits de la réaction sont détectés et dosés par la chromatographie en phase vapeur. La vitesse de formation des produits est exprimée en moles.g^{-1}.s^{-1}. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau.

Le nombre de sites neutralisés par une substance réductrice varie avec son potentiel d'ionisation, la durée et la température de l'adsorption (donnés dans le tableau). Ainsi pour la phénothiazine et le thianthrène, 4 ou 5 h annulent v_1 alors que 15 mn ou 2 h entraînent une diminution importante. Dans le cas de la phénothiazine il s'ajoute une décroissance de v_2 de plus de 80 %. Ce dernier effet est lié à la réaction de la phénothiazine avec des sites protoniques lorsqu'elle est adsorbée en quantité suffisante ([2]). Elle neutralise alors à la fois les sites oxydants et les sites

TABLEAU.

Réactif utilisé.			$v_1 \times 10^6$ (moles.g⁻¹.s⁻¹).	$v_2 \times 10^6$ (moles.g⁻¹.s⁻¹).
Catalyseur non empoisonné (série n° 1)			12,8	0,85
Phénothiazine (6,7 eV) ([a])	1/4 h ([b])	110° ([c])	2,18	0,85
	4 h	110°	0	0,15
Anthracène (7,55 eV)	2 h	90°	1,14	0,84
Thianthrène (7,8 eV)	2 h	110°	0,11	0,88
	5 h	110°	0	0,83
NH_3 désorption à 235 °:		200° ([c])	0,7	0
NH_3 désorption à 350° :		320	6,2	0,74
Catalyseur non empoisonné (série n° 2)			61	4
Na^+ 0,28 % ([d])			58	2,1
Na^+ 1,26 %			3	0,24
Na^+ 4,6 %			0,14	0,07
Tétracyanoéthylène :	2 h ([b])	85° ([c])	0	0
Trinitrobenzène :	1/4 h	110°	3,6	2,4

([a]) Potentiel d'ionisation.
([b]) Durée de l'adsorption.
([c]) Température de l'adsorption.
([d]) Teneur en ion sodium.

protoniques forts. Dans tous les autres cas les résultats du tableau montrent que le blocage des sites oxydants entraîne, de façon très spécifique, une diminution de v_1. Les centres actifs associés à la vitesse v_1 sont donc les sites oxydants constitués d'atomes d'aluminium tricoordonnés. De tels centres pouvant posséder des propriétés d'acides de Lewis, il est possible de modifier leur activité par adsorption de réactifs basiques.

Dans ce but, du gaz ammoniac a été adsorbé puis partiellement désorbé, soit à 235°, soit à 350°. Le nombre de sites neutralisés est d'autant plus grand que la température de désorption est plus basse. Il est donc normal que la baisse d'activité soit également plus importante dans ce cas. A la différence de l'exemple précédent les deux vitesses v_1 et v_2 sont affectées par l'adsorption de NH_3. Cependant, selon la quantité de base adsorbée, l'une d'elles, v_2, s'annule (désorption à 235°), ou décroît à 12 % (désorption à 350°) alors que, dans les mêmes conditions, la vitesse v_1 est diminuée de 95 ou 50 %. Cela signifie que l'ammoniac restant adsorbé à 235° neutralise pratiquement tous les sites, qu'ils isomérisent avec la vitesse v_1 ou v_2. Par contre, l'acidité neutralisée à 350° est pour une grande part constituée de sites responsables de l'isomérisation de vitesse v_1. La gamme des forces acides de ces derniers sites s'étend donc vers les acidités fortes (température de désorption de NH_3 élevée) beaucoup plus loin que celle des sites donnant la vitesse v_2.

L'adsorption de composés a montré que la vitesse v_1 est liée aux sites oxydants. Ces derniers pouvant posséder des propriétés d'acides de Lewis, il est logique de penser que la diminution de v_1 par adsorption d'ammoniac

est due à la neutralisation des sites de Lewis. L'ammoniac réagit à la fois avec les sites de Lewis et les sites protoniques. La vitesse v_2 qui décroît également par action de l'ammoniac peut alors être reliée à l'activité isomérisante des sites protoniques. Une telle hypothèse est vérifiée par les résultats de l'étude de l'isomérisation sur les catalyseurs contenant les ions sodium.

Le traitement de silices-alumines avec une solution de chlorure de sodium échange les protons responsables de l'acidité forte. Il se fixe 0,28 % d'ions Na^+. Le tableau indique par comparaison avec le témoin que la vitesse v_1 est pratiquement inchangée. Par contre la vitesse v_2 est divisée par un facteur voisin de 2. Ce résultat démontre que la vitesse v_2 doit être associée à l'isomérisation sur des centres protoniques. L'introduction de quantités croissantes d'ions sodium conduit à l'échange des sites protoniques de force plus faible et également à la neutralisation de centres acides de Lewis qui peuvent se réhydrater dans la solution aqueuse. Cette propriété se traduit par des valeurs très faibles pour les deux vitesses v_1 et v_2 pour les catalyseurs contenant 1,26 et 4,6 % de sodium.

Le dernier type de site qui peut être facilement étudié par empoisonnement sélectif est constitué de centres réducteurs sur lesquels des composés oxydants tels que le tétracyanoéthylène ou le trinitrobenzène peuvent être adsorbés. L'adsorption du premier de ces réactifs annule les deux vitesses (tableau). Pour le second les valeurs obtenues pour v_1 et v_2 indiquent une diminution de v_2 de l'ordre de 40 % alors que v_1 décroît de 95 %. Ce résultat est intéressant en ce qu'il montre l'influence importante de sites de caractère chimique tout à fait opposé à l'ensemble des sites acides et oxydants. Leur participation au mécanisme de l'isomérisation n'est pas surprenante si l'on se réferre à l'extrême diversité dans la nature des catalyseurs d'isomérisation des butènes.

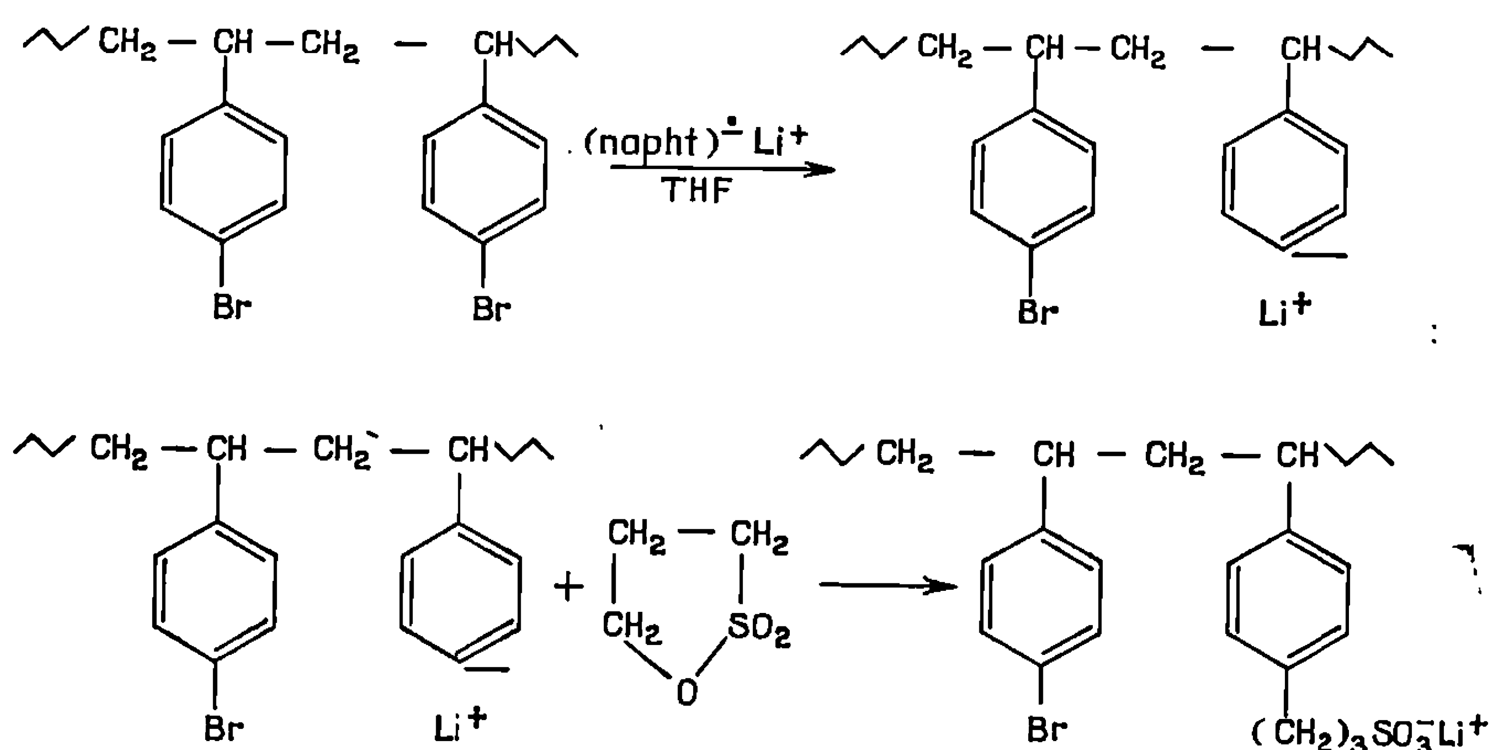
En conclusion, il a été montré que les vitesses v_1 et v_2 d'isomérisation du *cis*-butène-2 sont liées pour la première aux sites acides de Lewis à caractère oxydant et pour la seconde aux centres protoniques des catalyseurs. Des centres réducteurs interviennent également dans la catalyse de l'isomérisation.

(1) D. Ballivet, D. Barthomeuf et Y. Trambouze, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 118.
(2) Y. Kodratoff, *Thèse*, Lyon, 1967.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse.*
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse de polyélectrolytes par sulfopropylation des chaînes de polyparabromostyrène.* Note (*) de MM. **Paul Grosius** et **Yves Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre de l'étude systématique que nous avons entreprise des polymères renfermant des motifs ou des séquences à caractère polyélectrolytique, nous avons cherché à utiliser la possibilité de formation de sites hautement réactifs sur les chaînes de polyparabromostyrène en vue de la préparation de polymères porteurs de groupements ionogènes. La méthode que nous avons employée consiste à créer des liaisons carbone-métal en différents points d'une molécule de polyparabromostyrène par métallation des atomes de brome sous l'action du naphtalène-lithium en milieu tétrahydrofuranne, et à désactiver les sites organométalliques ainsi obtenus par la sultone de l'acide 3-hydroxy-1 propane sulfonique. Le schéma de nos préparations est le suivant :



Nous nous proposons d'exposer brièvement dans la présente Note les résultats auxquels nous sommes parvenus.

La métallation de motifs polyparabromostyrène en milieu tétrahydrofuranne, par l'intermédiaire de naphtalène-sodium ou de naphtalène-lithium, a été réalisée il y a quelques années par Dondos [1]. Cet auteur a montré en particulier que si dans le cas du napthalène-sodium, la réaction de métallation entraîne des réactions parasites du type Wurtz-Fittig qui conduisent à la formation de pontages intra ou intermoléculaires dont la fréquence croît avec le nombre de sites métallés, en revanche l'emploi du naphtalène-lithium permet de réduire au minimum les réactions de pontage. Pour cette raison, nous avons, au cours de nos expériences, utilisé exclusivement le naphtalène-lithium comme agent de métallation. Toutefois,

TABLEAU I.

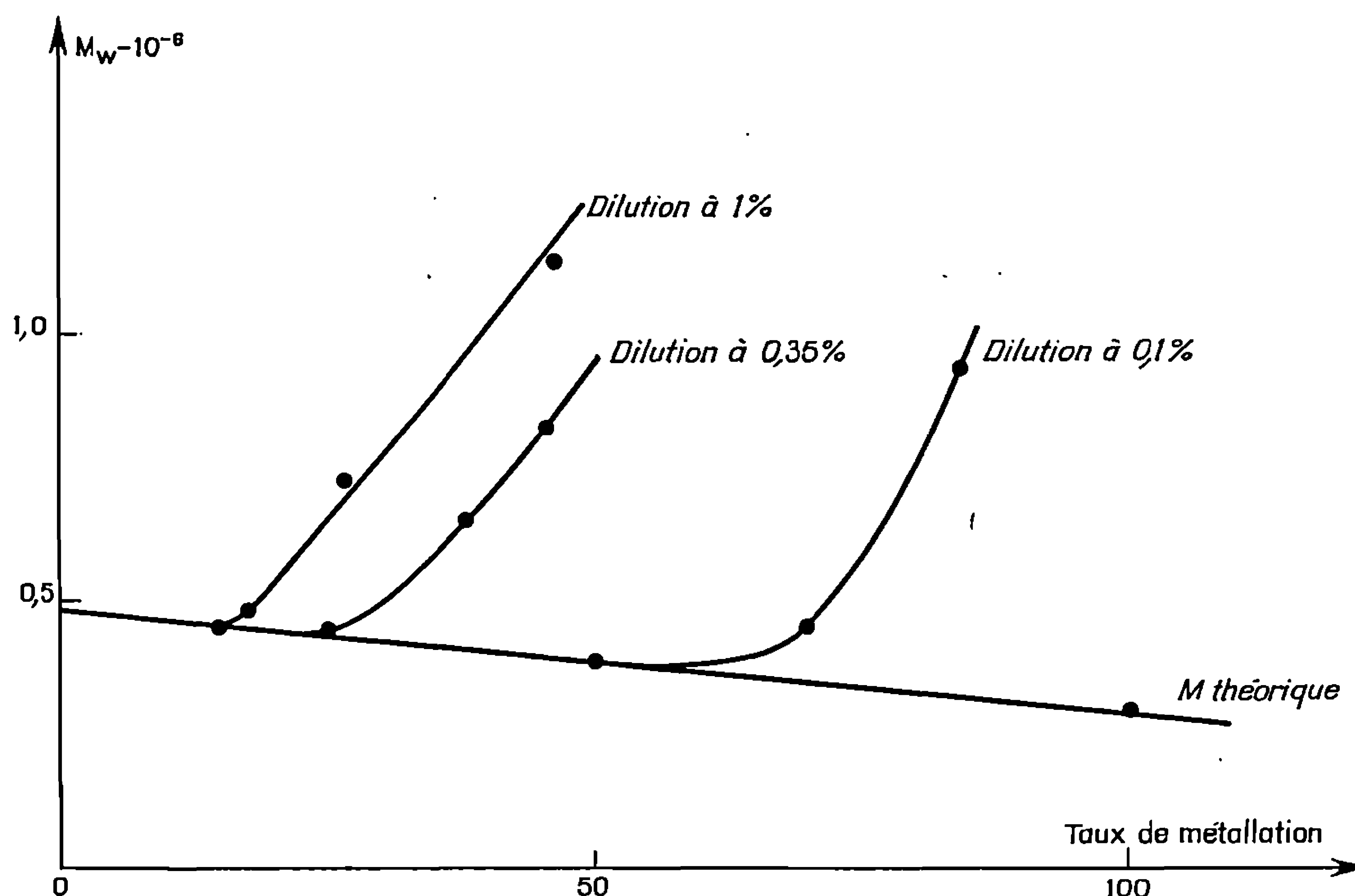
Avant métallation.		Après métallation.		
M_w Polyparabromo-styrène.	$\sqrt{\bar{R}^2}$ (Å) (THF).	Taux de métallation.	M_w (DDL).	$\sqrt{\bar{R}^2}$ (Å) (THF).
		Dilution 1 %.		
485 000	565	14,85	450 000	550
		17,32	480 000	570
		26,55	727 000	680
		47,20	1140 000	890
		Dilution 0,35 %.		
485 000	565	25,20	450 000	545
		37,90	650 000	670
		45,40	825 000	705
		Dilution 0,1 %.		
485 000	565	50,1	390 000	520
		70,5	445 000	540
		84,4	940 000	720

comme nous désirions obtenir après métallation des produits rigoureusement linéaires, nous avons commencé par déterminer les conditions expérimentales optimales pour que le rendement de la métallation soit élevé et les réactions secondaires aussi limitées que possible. Dans ce but, nous avons étudié de façon systématique la métallation des chaînes de polyparabromostyrène en fonction à la fois du nombre de sites métallés et de la concentration du milieu. Plus précisément, nous avons effectué nos expériences de métallation à basse température (— 70°C) et en solution très diluée (de 0,1 à 1 %). Dès qu'il y a formation de sites actifs, la solution de polymère devient rouge violet et cette couleur va en s'approfondissant au fur et à mesure qu'augmente la quantité de naphtalène-lithium ajoutée, qui est elle-même fonction du taux de métallation. Comme nous désirions obtenir en une seule expérience toute une série de produits ayant des taux de métallation différents, nous avons pris soin, entre chaque addition de naphtalène-lithium, de prélever une partie du milieu réactionnel et de désactiver les sites organométalliques par addition de méthanol. Les polymères obtenus sont recueillis par précipitation dans un large excès d'heptane, filtrés, lavés, puis séchés sous vide. L'analyse élémentaire du brome résiduel et la mesure de la masse moléculaire permettent alors de déterminer le taux de métallation ainsi que la présence ou l'absence de réactions de pontage.

Nous avons rassemblé dans le tableau I et sur la figure correspondante les résultats relatifs à quelques-unes de nos expériences de métallation réalisées

à partir d'un échantillon de polyparabromostyrène préparé à l'aide de la technique de polymérisation par voie anionique, et dont la masse moléculaire moyenne en poids est de 485 000. Notons à ce propos que contrairement à ce que l'on aurait pu craindre, la polymérisation par voie anionique du parabromostyrène conduit à des polymères linéaires comme le confirme le dosage des sites bromés que nous avons effectué.

Ces résultats montrent qu'il est possible d'obtenir des taux de métallation relativement élevés : de l'ordre de 50 à 70 %, sans qu'il y ait formation de pontages intermoléculaires, à condition d'opérer en milieu très dilué (0,1 %).



En conséquence, pour effectuer les réactions de sulfopropylation du polyparabromostyrène, nous avons suivi le protocole expérimental suivant : dans un premier stade, nous avons métallé les chaînes de polyparabromostyrène en solution à 0,35 ou 0,1 % dans le tétrahydrofuranne, puis nous avons fait réagir la propane sultone en léger excès sur les sites actifs formés. La sultone employée a été purifiée au préalable par recristallisations successives ou par distillation sous pression réduite. Dès addition de cette dernière, on observe une décoloration progressive de la solution polymérique. Après décoloration totale du milieu réactionnel, le polymère est précipité dans l'heptane et ensuite purifié par plusieurs redissolutions et précipitations. Le nombre de motifs sulfopropylés est déterminé par dosage du soufre des fonctions sulfoniques. A titre d'exemple, nous avons fait figurer dans le tableau II quelques-uns de nos résultats expérimentaux.

TABLEAU II.

M_w Polyparabromo-styrène.	$\sqrt{\overline{R^2}}$ (Å) (THF).	Taux de métal-lation.	Taux de sulfopro-pylation.	M_w (DDL) polymère sulfo-propylé.	$M_{théorique}$.	$\sqrt{\overline{R^2}}$ (Å) (THF).
485 000......	565	25,2	24,6	530 000	510 000	1320
485 000......	565	50,1	49,6	580 000	550 000	1410

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

1° Le taux de fixation des molécules de propane sultone est pratiquement quantitatif.

2° Les sites organométalliques étant répartis de façon statistique le long de la chaîne polymérique, il est possible de sulfopropyler un motif élémentaire sur deux, sans nuire à la linéarité de cette dernière.

3° La présence de groupes ionogènes : $-(CH_2)_3SO_3^-$ provoque de fortes répulsions électrostatiques au sein de la chaîne macromoléculaire, ce qui a pour effet d'augmenter considérablement le rayon de giration.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

[1] A. DONDOS et P. REMPP, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4045.

C.N.R.S.,
(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par analyse thermique différentielle de l'interaction du chlorure de polyvinyle avec les plastifiants.* Note (*) de M. **Bruno Jasse**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse thermique différentielle permet d'étudier les phénomènes d'interaction entre le chlorure de polyvinyle et différents esters plastifiants. Les résultats expérimentaux sont comparés à ceux obtenus antérieurement par une méthode viscosimétrique. Le caractère exothermique de la dissolution du polymère dans un plastifiant très compatible est bien mis en évidence.

Le problème de la plastification du chlorure de polyvinyle (PVC) revêt une importance capitale étant donné le grand développement industriel des polymères de ce type. L'introduction de plastifiants permet en effet de faire varier dans de très larges limites les propriétés physiques du produit obtenu, donc de les adapter au mieux de leur utilisation.

La majorité des études effectuées dans ce domaine porte sur l'effet plastifiant, c'est-à-dire sur les propriétés physicochimiques de la masse plastique après introduction du plastifiant. Il conditionne en effet les propriétés du produit fini et concerne directement l'utilisateur.

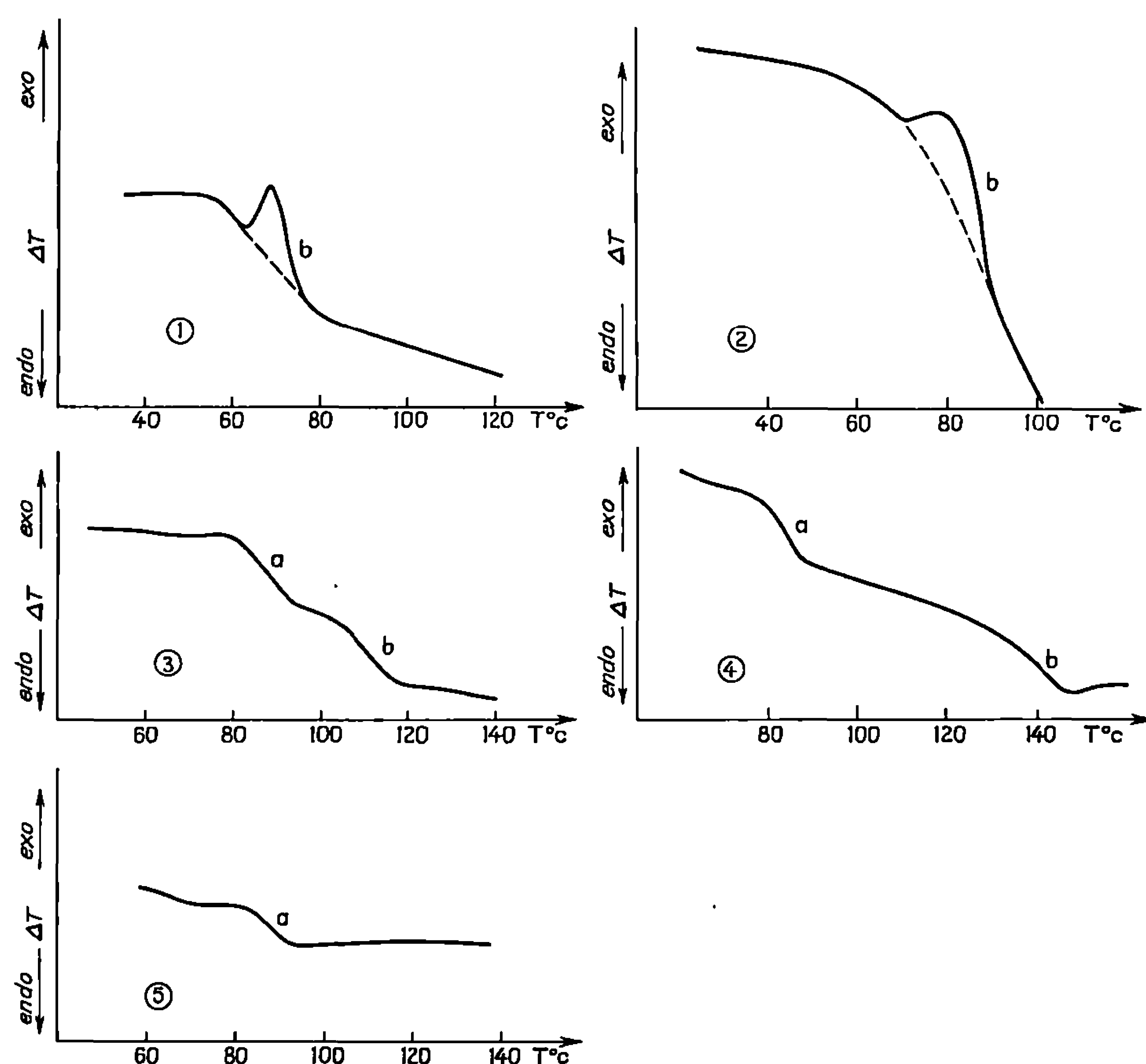
Certains auteurs ont par contre abordé un aspect plus fondamental du problème, à savoir l'étude de l'interaction entre le polymère et le plastifiant. Une approche intéressante consiste en la détermination de la température de dissolution du polymère dans le plastifiant. De nombreuses méthodes ont été proposées et nous les avons résumées par ailleurs ([1]). Après analyse, il ressort que les méthodes microscopiques ou viscosimétriques sont celles qui donnent les résultats les plus satisfaisants. En particulier, des mesures de viscosité ([1]) nous ont permis de déterminer plusieurs températures caractéristiques dans le phénomène de dissolution et de calculer pour chaque couple polymère-plastifiant, le coefficient d'interaction de Flory-Huggins. Un classement des plastifiants en solvant ou gonflant en fonction de la valeur de leur paramètre d'interaction a été donné.

L'analyse thermique différentielle permet d'étudier ce problème sous un angle différent, en mettant en évidence les effets thermiques qui accompagnent le phénomène de dissolution. Par ailleurs, la précision expérimentale des mesures de températures est supérieure.

Nous avons étudié deux plastifiants « solvant », le phosphate de tributyle et le phtalate de di-éthyl-butyle, et deux plastifiants « gonflant », le phtalate de di-éthyl-hexyle et l'adipate de di-iso-décyle.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure et le tableau ci-joints.

Les deux plastifiants « solvant » très compatibles et dont le paramètre d'interaction χ est fortement négatif donnent un effet exothermique au cours de la dissolution. Par contre, en ce qui concerne les deux plastifiants « gonflant », le phénomène de dissolution est comparable à celui d'une tran-



Courbes d'analyse thermique différentielle.
1 : système PVC, phosphate de tributyle; 2 : système PVC, phtalate de di-éthyl-butyle; 3 : système PVC, phtalate de di-éthyl-hexyle; 4 : système PVC, adipate de di-iso-décyle; 5 : chlorure de polyvinyle;
a : transition vitreuse; *b* : dissolution.

sition vitreuse. Seul un changement de capacité calorifique du système est observable. Il est provoqué par la pénétration des molécules de plastifiant entre les chaînes de polymère, dont la mobilité se trouve de ce fait

TABLEAU.

	Mesures viscosimétriques.				A.T.D.		
Ester.	Gonflement (°C).	Gélification (°C).	Dissolution (°C).	χ.	Transition (°C).	Dissolution (°C).	χ.
Phosphate de tributyle......	45	56	70	—0,55	–	63-75	—0,36
Phtalate de di-éthyl-butyle....	75	86	96	—0,24	–	69-88	—0,38
Phtalate de di-éthyl-hexyle....	80	103	113	—0,13	79-90	102-115	—0,10
Adipate de di-iso-décyle.......	68	132	150	+0,46	78-86	129-145	+0,38
Chlorure de polyvinyle........	–	–	–	–	82-90	–	–

augmentée. Il est aisé de se rendre compte sur le tableau de la concordance des résultats donnés par les deux méthodes de mesure. La détermination de la température de dissolution est délicate car le phénomène se produit

pour un intervalle de température assez grand. Nous avons choisi comme valeur celle correspondant à la fin de la dissolution observable sur la courbe d'analyse thermique différentielle.

Les mesures sont effectuées avec un appareil « Dupont » 900, Cellule Standard, vitesse de chauffage 15°C/mn. Le polymère utilisé est un chlorure de polyvinyle de la Société Péchiney-Saint-Gobain, préparé par polymérisation en suspension (type G. S. 1400).

Les esters étudiés sont, soit des plastifiants industriels de la Société Melle-Bezons, soit des produits de laboratoire.

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(1) B. Jasse, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 3, 1968, p. 878.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C.N.R.S. n° 24, École supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la structure des polymères obtenus lors de la polymérisation thermique de l'huile de carthame.* Note (*) de M. **Jean Petit** et Mme **Jeanne Haye**, transmise par M. Georges Champetier.

L'huile de carthame a été choisie par suite de l'absence d'acide linolénique dans sa constitution. La nature des enchaînements entre les diverses unités glycéridiques ne dépend plus que de l'acide linoléique. Sur un échantillon fractionné d'huile polymérisée, après détermination de son degré de polymérisation et du rapport pondéral des acides monomères aux acides polymères, la seule hypothèse de structure valable est la présence de macrocycles dans ce type particulier de polymères.

Si de nombreuses études ont été faites sur la structure des acides polymères provenant des produits d'hydrolyse ou de saponification d'huiles naturelles insaturées ayant subi un traitement thermique plus ou moins long aux environs de 300°, la structure propre des triglycérides polymères n'a pas été, à notre connaissance, l'objet de recherches particulières.

En effet, les radicaux acides aliphatiques saturés ou non, peuvent, à l'intérieur d'une même huile naturelle, provoquer une telle diversité structurale, que l'investigation globale des propriétés après transformation chimique ne peut être considérée que comme un cas d'espèce.

L'étude rapportée ici a été réalisée à partir d'huile de carthame (*Carthamus Tinctorius* L.) volontairement choisie par suite de sa composition particulière. Cette huile ne contient pour ainsi dire pas d'acide linolénique, porteur de trois doubles liaisons, mais se trouve particulièrement riche en acide linoléique. Les autres constituants se révèlent inertes quant à la polymérisation thermique.

Par chromatographie des esters méthyliques (gaz-solide) la composition du mélange d'acides gras de l'huile utilisée ici était la suivante :

Acide.	Poids (%).
Palmitique	6,41
Stéarique	2,17
Oléique	10,54
Linoléique	79,96
Linolénique	0,84
Arachidique	Présence

L'effet de la réaction de polymérisation sera donc à mettre au compte de la chaîne diénique des radicaux linoléiques.

En admettant le mécanisme d'addition diénique et à la suite de l'examen des effets d'isomérie *cis-trans* sur des modèles spatiaux, cette addition diénique ne peut se faire que si le diène a la structure conjuguée *trans-trans* et que si la double liaison du philodiène présente la structure *cis*.

Dans le cas du radical linoléique, ceci conduit à la formation possible de 3 types d'acides dimères et d'une seule possibilité pour une structure trimère. La réaction ne peut, théoriquement se développer au-delà.

Le cas de l'acide linolénique est de loin beaucoup plus complexe à traiter.

Cette limitation des possibilités d'isoméries simplifie donc remarquablement l'interprétation des phénomènes ultérieurs.

Une autre facilité dans l'interprétation des structures provient de la masse molaire relativement élevée du monomère sous forme de triglycéride : 882 en moyenne, dans le cas de l'huile de carthame.

L'accroissement du degré de polymérisation aura, de ce fait, une importance capitale sur les valeurs absolues des masses molaires expérimentales et les relations théoriques seront simplifiées d'autant.

Il est quand même préférable d'aborder le problème sur des polymères ayant subi un fractionnement préalable, sous peine d'introduire des indéterminations faisant perdre tout le bénéfice des avantages cités ci-dessus.

Le polymère étudié ici était la fraction restée insoluble après 10 lavages à l'acétone, à la température ambiante, de l'huile de carthame polymérisée pendant 54 heures à la température de 292° sous atmosphère de gaz carbonique. C'est un liquide très visqueux : $\eta \simeq 2\,400$ poises à 20°.

Par sa nature chimique, cette substance est un polyester (glycérol estérifié par un mélange de mono, di et triacides) sur lequel il sera possible de rompre les fractions esters par saponification dans un premier stade et de séparer ultérieurement, par distillation, les monoacides et les acides polymères (dimères + trimères).

Or ces derniers sont seuls responsables des liaisons entre triglycérides. Il devient dès lors, assez facile d'émettre des hypothèses structurales et de les confronter aux résultats expérimentaux.

En se reportant à des valeurs de masses molaires pour le cas de l'huile de lin [1] dans des conditions voisines, les degrés de polymérisation ne sont pas élevés, ce qui permet d'arriver à une bonne précision dans les hypothèses structurales.

Une première approche repose sur la signification du rapport : acides monomères/acides polymères, comparé au degré de polymérisation expérimental.

En considérant la formation de molécules linéaires ou ramifiées, 3 cas peuvent être envisagés suivant la nature des liaisons entre unités glycéridiques :

(*a*) Liaisons uniquement par radicaux dimères :

Si M est le poids d'acides monomères, D le poids d'acides dimères et n le nombre d'unités glycéridiques, la loi de formation des macromolécules en fonction de n est exprimée par :

$$\frac{M}{D} = \frac{n+2}{2(n-1)}.$$

(*b*) Liaisons uniquement par radicaux trimères :

Si T est le poids des acides trimères, la loi s'écrit alors :

$$\frac{M}{T} = \frac{n+1}{n-1}.$$

(*c*) Liaisons par les deux mécanismes simultanés :

La loi de formation reste hyperbolique, mais il est beaucoup plus simple de tracer les rapports théoriques sur un abaque en fonction des structures possibles.

La famille de courbes ainsi obtenue permet donc de déterminer exactement la part revenant à chaque mode d'enchaînement pour un degré de polymérisation donné et un rapport acides monomères/acides polymères observé. En ne considérant qu'une seule de ces données, il y a indétermination sur la structure.

Dans le cas rapporté ici, la masse moléculaire de la fraction étudiée, déterminée par distillation isopiéztique est 6.875, correspondant à un degré de polymérisation très proche de 8.

Le rapport pondéral des acides monomères aux acides polymères, soigneusement vérifié, est de 0,307.

Ce dernier chiffre se trouve en fait inférieur à la valeur limite pour une molécule de polymérisation infinie pour laquelle le rapport est de 0,5.

Cette apparente anomalie expérimentale disparaît en considérant les possibilités de formation des macrocycles.

Une chaîne ouverte de 8 unités ne peut donner que des valeurs du rapport pondéral comprises entre 1,18 et 0,72.

Une seule réaction de cyclisation réduit ce rapport à 0,5, et une deuxième à 0,33, valeur très voisine de celle trouvée ici.

Cette mise en évidence indirecte de la formation de macrocycles dans les molécules polymères d'huiles siccatives peut sans doute donner un début d'explication aux comportements apparemment anormaux dans l'allure de la polymérisation thermique des huiles naturelles.

(*) Séance du 3 août 1970.

(1) F. Boyer-Kawenoki et J. Petit, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 690-691.

(Laboratoire
de Chimie Macromoléculaire appliquée
du C. N. R. S.,
2-8, *rue Henry-Dunant,*
94-*Thiais, Val-de-Marne.)*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Application de la méthode des β variables à la détermination des longueurs de liaison et à l'analyse du spectre électronique du styrène.* Note (*) de M. **Claude Leibovici** présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente [1] avaient été donnés les résultats d'une première étude théorique du spectre électronique du styrène dans le but essentiel d'une comparaison des résultats obtenus suivant la formulation adoptée pour le calcul des intégrales coulombiennes biélectroniques bicentriques. Ce travail a été repris en vue d'une détermination théorique de la longueur des diverses liaisons carbonées du styrène et d'une analyse plus complète du spectre d'absorption de cette molécule. Aussi avons-nous adopté, dans le cadre du formalisme semi-empirique proposé par Pariser-Parr-Pople [[2], [3]], la méthode des β variables qui permet une évaluation des diverses longueurs de liaison à partir des relations empiriques

$$d_{CC} = 1{,}517 - 0{,}180\, P_{CC},$$
$$\beta^c_{CC} = -0{,}53\, P_{CC} - 2{,}03,$$

dans lesquelles P_{CC} désigne l'indice associé à la liaison carbonée considérée d_{CC} sa longueur (en Å) et β^c_{CC} la valeur (en eV) de l'intégrale de cœur correspondante.

Pour les paramètres atomiques nécessaires du calcul, nous avons retenu les valeurs proposées par Hinze et Jaffe [5] :

$$W(C) = -11{,}16\ \text{eV}, \qquad A(C) = 0{,}03\ \text{eV}$$

et, pour l'évaluation des intégrales coulombiennes biolectroniques bicentriques (pp/qq), la formule hyperbolique de Mataga-Nishimoto [6]

$$(pp/qq) = 11{,}13\,[1 + 0{,}7731\, R_{pq}]^{-1}_{(R_{pq}\ \text{en Å})}\ \text{eV}.$$

Partant de la géométrie précédemment adoptée [1], la convergence de l'ensemble des itérations conduit aux longueurs de liaison suivantes :

— Liaison éthylénique égale à 1,346 Å;

— Liaison « simple » égale à 1,460 Å;

— Liaisons aromatiques égales à (1,399 ± 0,004) Å.

Exactement comme dans le cas du butadiène [7], la très faible conjugaison des deux systèmes d'électrons π, se traduisant par modifications inférieures

à 0,01 Å de la longueur des liaisons des systèmes π isolés, entraîne un raccourcissement de 0,06 Å de la longueur de la liaison simple intermédiaire.

Nous avons de plus vérifié que des variations de ± 0,1 eV de la valeur du terme constant intervenant dans la relation entre l'indice de liaison et le paramètre de cœur n'affectaient que très faiblement les résultats de ce calcul ($\Delta d_{CC} \leq 0{,}0005$ Å).

Dans l'hypothèse d'une telle géométrie moléculaire, nous avons calculé le spectre électronique du styrène, en tenant compte de l'interaction de tous les états singulets monoexcités possibles du seul système π. Le tableau suivant reproduit les énergies associées aux neuf premières transitions, les forces d'oscillateur théoriques correspondantes, ainsi que l'ensemble des données expérimentales disponibles (énergies de transition, forces d'oscillateur et coefficients d'extinction molaire).

TABLEAU.

Spectre d'absorption du styrène (transitions $S_0 \rightarrow S^*$).

Spectre théorique.		Spectre expérimental (8).		
ΔE (eV).	(C. G. S.).	ΔE (eV).	*f* (C. G. S.).	ε (l. mole.$^{-1}$ cm^{-1}).
4,599	0	4,429	0,02	800
5,102	0,682	5,210	0,24	10 000
6,220	0,474	$(6{,}200)_{ep}$		65 000
6,491	0,662	6,327		68 000
6,549	0	$(6{,}561)_{ep}$	2,4	54 000
7,214	0	$(6{,}889)_{ep}$		3 000
7,522	0,368	7,607		25 000
7,760	0,590			
8,158	0	—		—

L'accord ainsi obtenu peut être considéré comme très satisfaisant, puisque le calcul effectué permet de reproduire non seulement la position de toutes les bandes d'absorption observées, mais encore la répartition des intensités et même l'existence d'épaulements latéralement aux bandes les plus intenses.

De même que pour l'évaluation des distances interatomiques, nous avons étudié l'influence de la constante A de la relation :

$$\beta_{CC}^{c} = -\ 0{,}53\ P_{CC} - A\ \text{(eV)}$$

sur la position de diverses bandes d'absorption. Si les forces d'oscillateur théoriques ne sont que très faiblement affectées par les variations de A, il

n'en est guère de même pour les énergies de transition. Une analyse effectuée selon le critère des moindres carrés donne les relations suivantes :

$$\Delta E_1 = 1,020 + 1,763\,A, \qquad \Delta E_2 = 2,298 + 1,382\,A;$$
$$\Delta E_3 = 2,829 + 1,671\,A. \qquad \Delta E_4 = 2,475 + 1,978\,A;$$
$$\Delta E_5 = 2,310 + 2,089\,A, \qquad \Delta E_6 = 2,548 + 2,299\,A;$$
$$\Delta E_7 = 3,261 + 2,099\,A, \qquad \Delta E_8 = 2,872 + 2,408\,A;$$

tous les coefficients de corrélation étant supérieurs à 0,98.

(*) Séance du 10 août 1970.
(1) C. Leibovici, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 596.
(2) R. Pariser et R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767.
(3) J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
(4) K. Nishimoto et L. S. Forster, *Theor. Chim. Acta.*, 3, 1965, p. 407.
(5) J. Hinze et H. H. Jaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 540.
(6) N. Mataga et K. Nishimoto, *Z. Physik. Chem.*, 13, 1957, p. 140.
(7) C. Leibovici, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2162.
(8) K. Kimura et S. Nagakura, *Theor. Chim. Acta*, 3, 1965, p. 164.

(Laboratoire de Chimie physique,
Société Nationale
des Pétroles d'Aquitaine,
Centre de Recherches de Pau,
avenue du Président-Pierre-Angot,
64-*Pau,*
Pyrénées-Atlantiques.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'acide diméthyl-1.5-cyclohexényl-5 barbiturique.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Bideau**, Mme **Françoise Leroy** et M. **Jacques Housty**, transmise par M. Jean Wyart.

L'acide diméthyl-1.5-cyclohexényl-5 barbiturique (hexobarbital) est un sédatif à courte durée d'action et un hypnotique. Son sel de sodium est utilisé comme anesthésique.

Maille et groupe spatial. — Le groupe spatial est $P2_1/c$ et le nombre de molécules par maille est égal à 4. Les paramètres de la maille sont :

$a = 11{,}02 \pm 0{,}04$ Å, $b = 6{,}65 \pm 0{,}02$ Å, $c = 16{,}79 \pm 0{,}04$ Å, $\beta = 108°17' \pm 15'$.

La densité mesurée ($d_m = 1{,}34_5$) est en bon accord avec la densité calculée ($d_c = 1{,}34_4$).

Tableau I.

Coordonnées atomiques et déviations standard.

Atomes.	*x*.	*y*.	*z*.	σ.	σ.	σ.
AZOT 1.....	0,5213	0,3679	0,3874	0,0003	0,0005	0,0002
CARB 2.....	0,5107	0,5741	0,3982	0,0004	0,0006	0,0003
AZOT 3.....	0,4140	0,6714	0,3373	0,0004	0,0005	0,0002
CARB 4.....	0,3203	0,5836	0,2731	0,0004	0,0006	0,0003
» 5.....	0,3066	0,3566	0,2785	0,0004	0,0006	0,0002
» 6.....	0,4354	0,2619	0,3244	0,0004	0,0005	0,0003
» 10.....	0,6340	0,2650	0,4437	0,0005	0,0008	0,0003
OXYG 20.....	0,5842	0,6657	0,4554	0,0004	0,0006	0,0002
» 40.....	0,2509	0,6846	0,2170	0,0003	0,0005	0,0002
» 60.....	0,4616	0,0879	0,3098	0,0003	0,0004	0,0002
CARB 50.....	0,2536	0,2690	0,1910	0,0005	0,0007	0,0003
» 51.....	0,2181	0,3115	0,3317	0,0004	0,0006	0,0003
» 52.....	0,2148	0,0995	0,3612	0,0005	0,0007	0,0003
» 53.....	0,0970	0,0524	0,3873	0,0005	0,0007	0,0004
» 54.....	0,0732	0,2182	0,4430	0,0006	0,0008	0,0004
» 55.....	0,0524	0,4142	0,3982	0,0006	0,0008	0,0004
» 56.....	0,1437	0,4533	0,3494	0,0005	0,0006	0,0003
HYDR 30.....	0,413	0,820	0,328	0,005	0,008	0,003
» 56.....	0,155	0,590	0,349	0,005	0,007	0,003
» 21.....	0,305	0,075	0,406	0,005	0,007	0,003
» 22.....	0,214	0,014	0,307	0,005	0,007	0,003
» 31.....	0,126	—0,072	0,411	0,005	0,007	0,003
» 32.....	—0,003	0,041	0,332	0,005	0,007	0,002
» 41.....	0,138	0,228	0,489	0,005	0,007	0,003
» 42.....	—0,003	0,195	0,473	0,005	0,007	0,003
» 51.....	0,062	0,531	0,435	0,005	0,007	0,003
» 52.....	—0,032	0,425	0,358	0,005	0,007	0,003

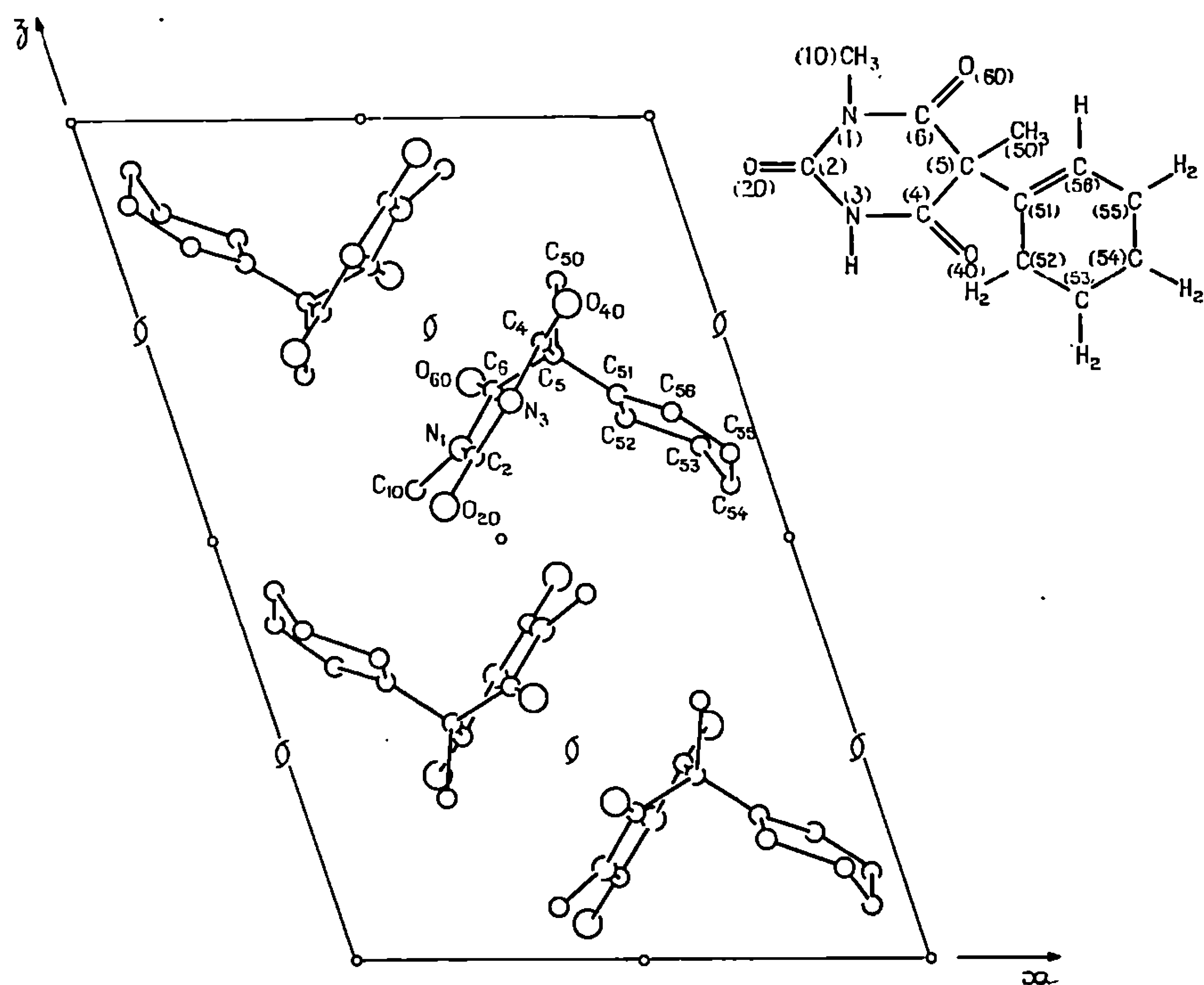


Fig. 1. — Projection de la structure parallèlement à l'axe Oy.

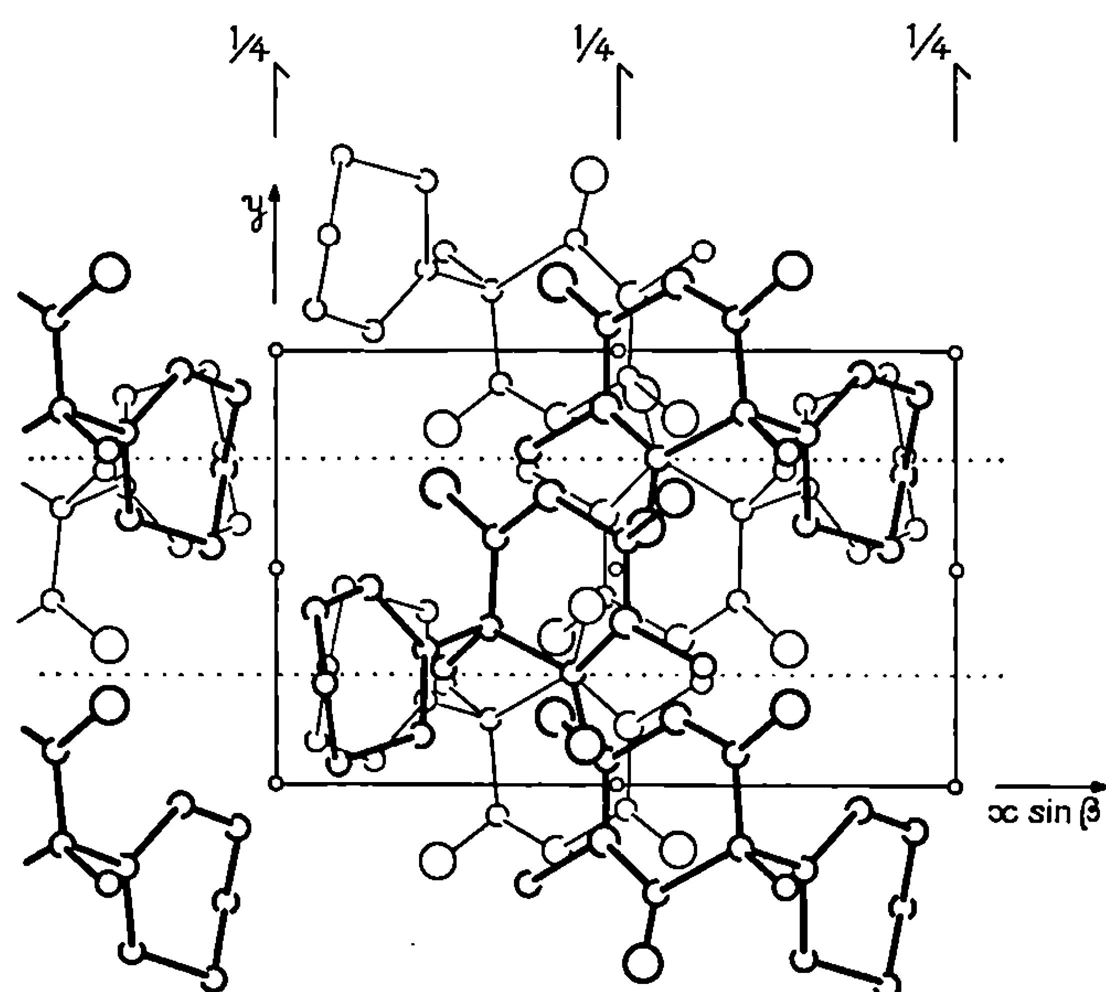


Fig. 2. — Projection de la structure parallèlement à l'axe Oz.

Mesure des intensités. — Les données ont été obtenues au moyen du rétigraphe de De Jong et les intensités mesurées au moyen d'une échelle étalon.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE. — La méthode d'addition symbolique de J. Karle et I. L Karle a permis de déterminer les signes de 260 facteurs de structures :

	$\bar{3}$	5	12	Origine.
	5	5	1	
	$\bar{1}$	6	10	
$\bar{7}$	5	2	*a*	Symboles.
5	0	10	*b*	

RÉSULTATS. — Les atomes étant affectés d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope les résultats figurent sur les tableaux et les figures 1 et 2.

TABLEAU II.

Paramètres d'agitation thermique anisotrope.

Atomes.	β_{11}.	β_{22}.	β_{33}.	β_{23}.	β_{13}.	β_{12}.
AZOT 1......	0,005	0,014	0,002	0,001	0,001	0,002
CARB 2......	0,006	0,013	0,002	—0,002	0,002	—0,002
AZOT 3......	0,007	0,007	0,003	—0,000	0,002	—0,002
CARB 4......	0,006	0,010	0,003	0,002	0,003	0,001
» 5......	0,004	0,009	0,002	—0,000	0,002	0,001
» 6......	0,005	0,010	0,003	0,001	0,003	—0,001
» 10......	0,007	0,028	0,003	0,007	0,000	0,012
OXYG 20......	0,008	0,025	0,004	—0,007	0,001	—0,009
» 40......	0,008	0,014	0,004	0,006	0,001	0,005
» 60......	0,007	0,011	0,006	—0,001	0,006	0,002
CARB 50......	0,008	0,018	0,002	—0,005	0,002	—0,001
» 51......	0,005	0,011	0,002	—0,001	0,002	—0,002
» 52......	0,007	0,013	0,004	0,003	0,005	—0,001
» 53......	0,009	0,017	0,005	0,002	0,007	—0,005
» 54......	0,011	0,028	0,004	0,003	0,008	—0,001
» 55......	0,010	0,022	0,005	0,002	0,008	0,005
» 56......	0,006	0,013	0,004	0,001	0,004	0,002

Il n'a pas été possible de localiser les atomes d'hydrogène sur les sections de densité électronique. Le calcul des positions théoriques des atomes d'hydrogène du cycle hexényle et de l'atome H_{30} cycle lié à l'azote N_3 a permis d'atteindre un facteur de reliabilité égal à 0,09.

Ces résultats sont à comparer à ceux du « Cyclobarbital » et du « Sonoryl » (en préparation).

(*) Séance du 6 juillet 1970.

(*Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline, Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la polymérisation par voie thermique de l'hexahydroxoantimoniate de sodium.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Colin** et **Jean Lefebvre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Sous la pression atmosphérique, la polymérisation de l'hexahydroxoantimoniate de sodium par voie thermique (entre 200 et 400°C) conduit à un produit contenant au maximum 40 % d'espèce pyrochlore mélangée à une espèce amorphe. Le rendement en espèce pyrochlore n'est pas amélioré par augmentation du temps de chauffe. Nous avons pu obtenir l'antimoniate de sodium pyrochlore à l'état pur en opérant sous une forte pression de vapeur d'eau.

Les transformations par chauffage de l'hexahydroxoantimoniate de sodium ont déjà fait l'objet d'études cristallographiques qui ont montré la formation, aux hautes températures, de deux espèces cristallisées anhydres, l'une de type pyrochlore, l'autre de type ilménite ([1]). Par analyse thermique différentielle, diffractométrie des rayons X à haute température et résonance

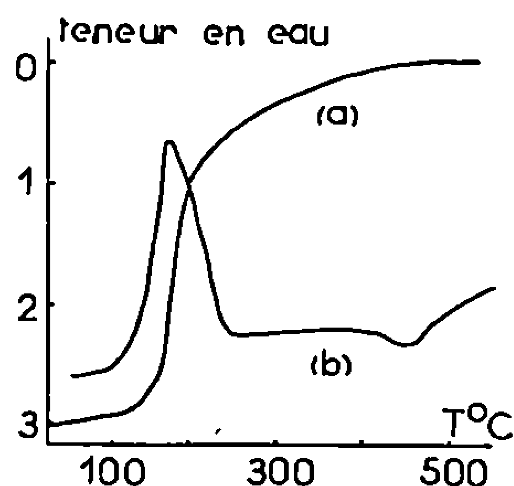


Fig. 1. — Analyse thermogravimétrique (*a*) et analyse thermique différentielle (*b*) de NaSb $(OH)_6$.

magnétique, il fut prouvé par la suite ([2]) que l'espèce pyrochlore est un hydrate $NaSbO_3 . 1/2 H_2O$ qui se forme entre 180 et 320°C et existe jusqu'à 650°C, l'espèce ilménite anhydre apparaissant dès 425°C.

Des études analogues, effectuées sur l'antimoniate de potassium cristallisé $KSbO_3 . 2{,}2 H_2O$ ([3]) et l'hexahydroxoantimoniate d'argent ([4]), nous ont montré que ces composés deviennent amorphes en se déshydratant, avant de cristalliser respectivement dans des systèmes de type ilménite et pyrochlore; nous avons tenté de vérifier que les transformations de $NaSb(OH)_6$ en espèces pyrochlore ou ilménite se font elles aussi par l'intermédiaire d'une espèce amorphe.

La déshydratation a été suivie à la thermobalance et les composés chauffés caractérisés par leurs spectres de rayons X et leurs spectres infrarouges; simultanément nous avons mesuré leur réactivité chimique (vitesse d'attaque

par les iodures en milieu acide. $Sb^{V}_{total} = 10^{-2}$ M, $I^{-} = 5.10^{-2}$ M, HCl = 3 N) et étudié leur comportement dans l'eau.

Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (*fig.* 1). — L'hexahydroxoantimoniate de sodium commence à se déshydrater à 165°C. Entre 165 et 200°C sa teneur en eau passe de 3 à 0,75 H_2O par $NaSbO_3$. La déshydratation reste perceptible jusqu'à 600°C. L'analyse thermique différentielle présente un accident endothermique à 185°C et un accident exothermique à 450°C.

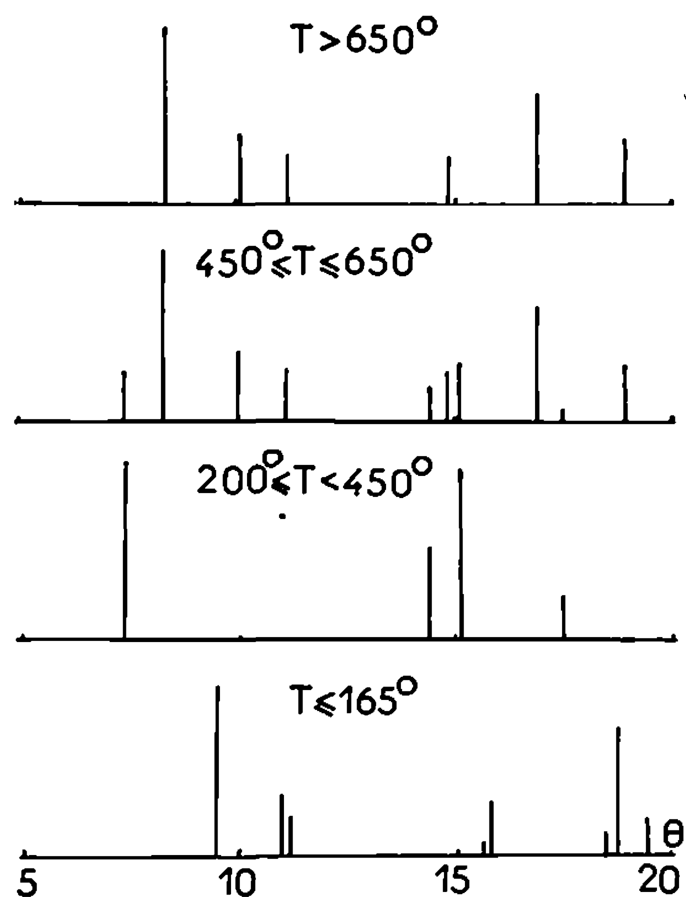


Fig. 2.

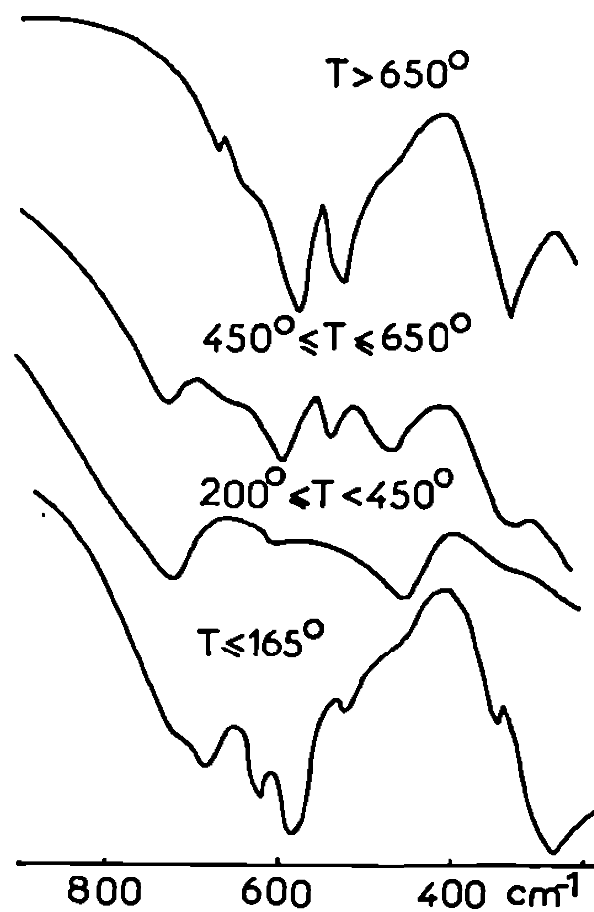


Fig. 3.

Fig. 2. — Spectres de rayons X.
Fig. 3. — Spectres infrarouges.

Spectres de rayons X (*fig.* 2) et spectres infrarouges (*fig.* 3). — Leur examen confirme bien que le départ d'eau enregistré entre 165 et 200°C est accompagné d'une démolition de la structure cristalline : à 185°C, $NaSb(OH)_6$ tétragonal [5] a entièrement disparu et ce n'est qu'à 200°C que l'on commence à distinguer l'apparition de l'espèce pyrochlore; celle-ci existe seule jusqu'à 400°C. Néanmoins, les spectres de rayons X sont constitués de raies relativement larges, de faible intensité, qu'un chauffage prolongé (2 mois à 250°C) n'améliore guère.

A 450°C, l'espèce ilménite apparaît sans que les raies du composé pyrochlore soient atténuées. Entre 450 et 650°C, son spectre s'affine, cependant que celui du composé pyrochlore disparaît peu à peu. Au-delà de 650°C, l'antimoniate de sodium ilménite existe seul.

Réactivité des produits chauffés (*fig.* 4). — La réduction des antimoniates de sodium par un excès d'iodure en milieu acide obéit à une loi

cinétique du premier ordre; la constante de vitesse K est représentative de la réactivité.

L'hexahydroxoantimoniate est réduit instantanément. L'espèce amorphe, bien que moins réactive, est néanmoins réduite en quelques minutes.

Entre 250 et 400°C, les cinétiques présentent un aspect particulier : la réduction de 60 % environ de Sb^V se fait avec une vitesse comparable à celle de l'espèce amorphe; le reste est réduit très lentement. Cette distinction des cinétiques permet de penser que l'antimoniate de sodium est alors cons-

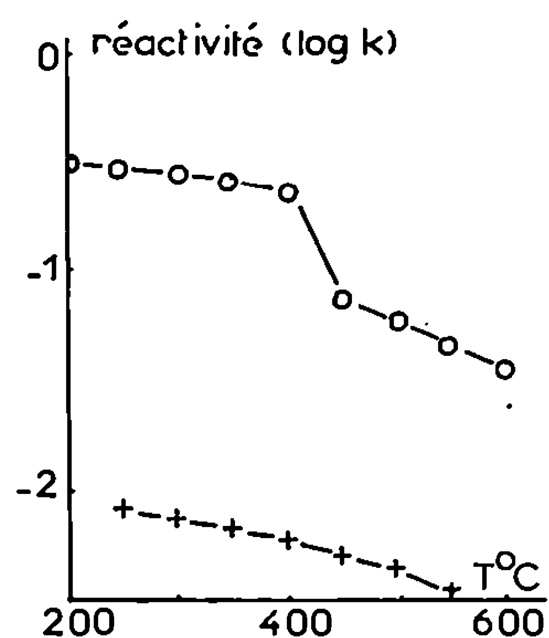


Fig. 4.

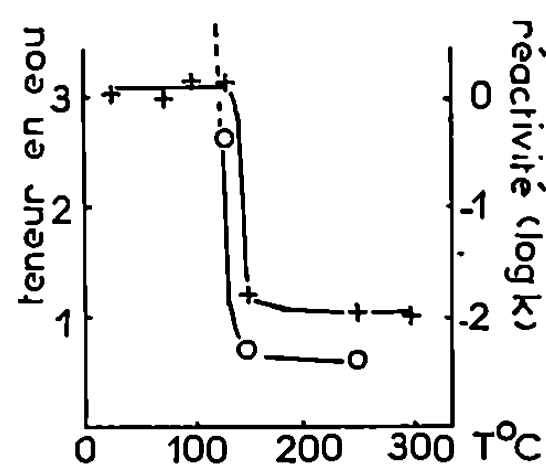


Fig. 5.

Fig. 4. — Réactivité chimique.

Fig. 5. — Composition (+) et réactivité (○) des composés préparés sous pression de vapeur d'eau.

titué d'un mélange de 60 % d'espèce amorphe et de 40 % d'espèce pyrochlore très peu réactive, la faible proportion d'espèce pyrochlore expliquant le peu d'intensité des raies observées aux rayons X. Nous avons vérifié qu'un chauffage prolongé (2 mois) ne modifie pas cette proportion.

Entre 400 et 450°C, la proportion d'antimoniate rapidement réductible (antimoniate amorphe) diminue fortement. Cette diminution, qui coïncide avec l'apparition de l'espèce ilménite, montre que celle-ci se forme bien, comme dans le cas de l'antimoniate de potassium, à partir de l'espèce amorphe. Au-delà de 450°C l'antimoniate pyrochlore disparaît à son tour, de façon progressive, en donnant la forme ilménite; à partir de 650°C, les cinétiques de réduction montrent que seul l'antimoniate ilménite existe.

Préparation d'un antimoniate de sodium pyrochlore exempt d'espèce amorphe. — Cette préparation peut être réalisée en opérant sous pression de vapeur d'eau : entre 130 et 150°C l'hexahydroxoantimoniate se transforme en un composé de formule $NaSbO_3.1H_2O$ dont la réduction par les iodures est extrêmement lente et ne fait plus apparaître la partie labile caractéristique de l'espèce amorphe (*fig.* 5). L'examen des spectres

de rayons X montre qu'il est pyrochlore ($a = 10,28$ Å); les raies sont beaucoup plus fines et intenses que pour le mélange décrit précédemment.

Le fait de pouvoir préparer un antimoniate de sodium pyrochlore exempt d'espèce amorphe nous permet d'en mieux distinguer certaines caractéristiques : l'analyse thermogravimétrique indique que sa déshydratation dure au moins jusqu'à 600°C, ce qui confirme qu'il s'agit bien d'un hydrate intermédiaire ([2]). Par ailleurs, un contact prolongé avec l'eau n'en modifie ni la composition ni la structure. Dans les mêmes conditions, l'espèce amorphe se transforme peu à peu en hexahydroxoantimoniate; comme les mélanges obtenus à pression atmosphérique entre 200 et 450°C se transforment eux aussi, mais partiellement (60 %) en hexahydroxoantimoniate, l'existence d'un antimoniate de sodium amorphe entre 200 et 450°C se trouve à nouveau confirmée.

En conclusion, la polymérisation par chauffage de l'hexahydroxoantimoniate de sodium conduit successivement à une espèce amorphe, à un mélange d'espèces amorphe et pyrochlore, à un mélange d'espèces pyrochlore et ilménite, puis à l'antimoniate de sodium ilménite.

Mme Carpentier, Chimiste au C. N. R. S., a participé à cette étude.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

([1]) SCHREWELIUS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 238, 1938, p. 241.
([2]) M. C. MONTMORY, A. DURIF-VARAMBON et X. PARE, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 86, 1963, p. 434.
([3]) J. M. COLIN et J. LEFEBVRE, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 280.
([4]) J. M. COLIN et J. LEFEBVRE, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970 (à paraître).
([5]) BEINTENA, *Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam. Proc.*, 39, 1936, p. 241 et 625.

(*Laboratoire de Chimie III,*
Faculté des Sciences
de Paris,
9, *quai Saint-Bernard*, Bât. F,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de l'évolution thermique de la schœnite* $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2.6H_2O$. Note (*) de Mme **Michèle Tudo** et M. **Joseph Tudo**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de la déshydratation met en évidence un nouvel hydrate à 0,33 molécule d'eau. L'évolution du sel anhydre vers le sulfate de cuivre se fait suivant un mécanisme complexe conduisant, en particulier, à la formation du sulfate double intermédiaire $(NH_4)_2Cu_3(SO_4)_4$.

Afin de résoudre un travail en cours sur la substitution des molécules d'ammoniac par des molécules d'eau dans le sulfate $CuSO_4.5NH_3$, nous avons été amenés à étudier le sulfate double $CuSO_4.(NH_4)_2SO_4$.

L'hexahydrate cristallise facilement à partir d'une solution des sulfates de cuivre et d'ammonium en quantité équimoléculaire.

Sa déshydratation, suivie par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle (courbes de la figure, établies pour un chauffage de 60°/h) conduit au sel anhydre à 180°C. Les hydrates à 2 et 0,5 molécules d'eau sont facilement décelés en accord avec des travaux récents [(1), (2)].

Cependant l'examen plus approfondi de la courbe d'A.T.D. révèle deux phénomènes endothermiques non réversibles (pics *cd* et *de*) entre l'hémihydrate et le sel anhydre. L'analyse radiocristallographique confirme, en *c* et *e*, la présence des sels $CuSO_4.(NH_4)_2SO_4.0,5H_2O$ (spectre X,

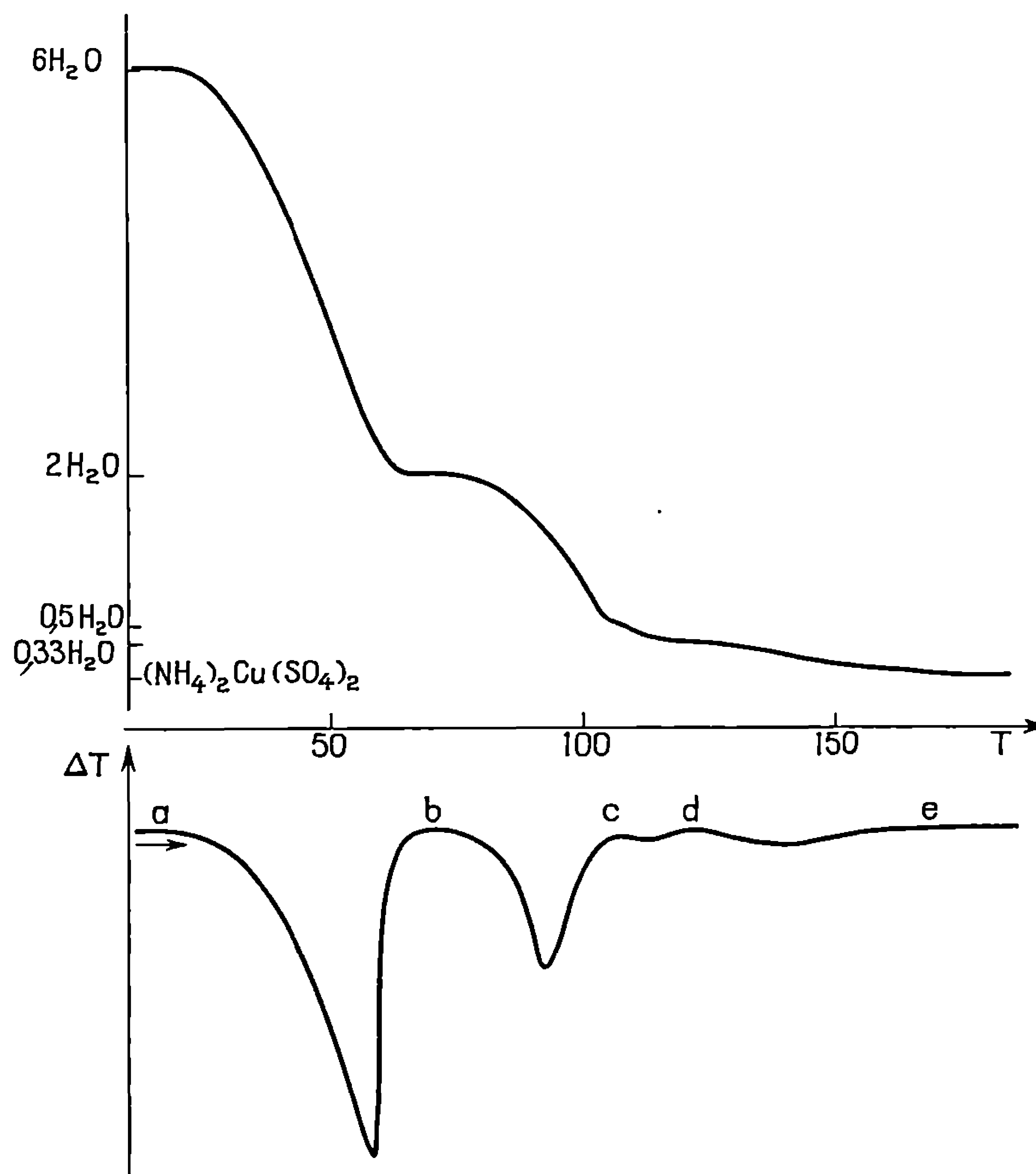
TABLEAU I.

d (Å).	I.	*d* (Å).	I.	*d* (Å).	I.
9,983	100	3,33	70	2,30	5
6,72	7	3,124	80	2,28	10
5,077	70	3,066	80	2,18	10
4,95	5	2,928	30	2,10	10
4,856	80	2,76	5	1,98	10
4,35	15	2,60	5	1,93	5
4,00	50	2,50	30	1,90	15
3,88	10	2,46	10	1,88	20
3,80	10	2,42	20		

tableau I) et $CuSO_4.(NH_4)_2SO_4$ et l'existence, entre les deux (point *d*), d'un composé nouveau (spectre X, tableau II) : il ne peut s'agir que d'un nouvel hydrate qui, d'après la courbe d'A.T.G. et l'analyse chimique, correspond à la formule $CuSO_4.(NH_4)_2SO_4.0,33H_2O$.

Des essais à chauffage plus lent (15°/h) et sous atmosphère humide permettent de mieux le déceler. Il est difficile de le conserver pur car il se réhydrate très facilement.

Sa présence est encore mise en évidence lors de l'étude de la déshydratation de l'hexahydrate par diffraction X, à l'aide d'une chambre à régulation de température : une montée de 10°/h jusqu'à 180°C confirme la formation des hydrates à 2, 0,5 et 0,33 H_2O. Ces deux derniers apparaissent aussi par chauffage à 110°C, en tube scellé sous vide, des mélanges $CuSO_4.H_2O$-$(NH_4)_2SO_4$ d'une part, et $2CuSO_4$-$CuSO_4.H_2O$-$3(NH_4)_2SO_4$ d'autre part.



ÉVOLUTION DU SEL ANHYDRE. — Par chauffage à 60°/h, sous oxygène sec, le sel anhydre conduit, à partir de 230°C, au sulfate de cuivre avec départ de sulfate d'ammonium ([3]).

Cependant le mécanisme de la réaction est plus complexe et nous avons pu, en particulier, mettre en évidence le composé intermédiaire $(NH_4)_2Cu_3(SO_4)_4$, identifié par son spectre X (tableau III).

Il est d'ailleurs difficile de l'isoler pur au cours de l'A. T. G., mais il constitue le terme final d'une expérience à la température constante de 235°C. Ce produit se retrouve lors de l'étude en tubes scellés, à 250°C, du système $CuSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$: il apparaît pur pour la composition $3CuSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$.

TABLEAU II.

d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
8,926	100	4,951	20	2,73	30
7,964	80	4,28	50	2,51	40
7,430	50	3,91	10	2,15	10
6,676	30	3,86	10	2,12	10
6,505	100	3,21	30	1,83	5
5,517	60	3,03	30	1,81	5
5,40	30	3,00	25	1,79	5
5,319	100	2,90	20		

TABLEAU III.

d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
8,07	80	2,886	60	2,24	5
6,57	80	2,87	50	2,14	10
4,66	30	2,76	5	2,00	15
4,52	20	2,67	10	1,91	15
4,18	30	2,64	5	1,79	15
4,03	20	2,63	5	1,72	10
3,252	100	2,58	10	1,69	10
3,19	20	2,54	10	1,49	10
2,950	80	2,28	5		

En présence d'air humide, il se dégrade et donne un mélange de $CuSO_4.5H_2O$ et de $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2.6H_2O$. L'A. T. D. indique qu'il se dissocie brutalement vers 260°C, en $CuSO_4$ et $(NH_4)_2SO_4$, ce dernier se transformant en hydrogénosulfate qui se sublime.

Les études antérieures sur les schœnites de zinc, cobalt et nickel en particulier, ont montré que l'évolution des sels anhydres conduisait à des composés de formule $(NH_4)_2M^{II}_2(SO_4)_3$ du type langbeinite. Nos présents travaux montrent que le comportement de la schœnite de cuivre est différent.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) RAY, *Ind. J. Phys.*, 36, 1965, p. 307.
(2) TEDENAC et COT, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1169.
(3) KOHLER et FRANKE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 331, 1964, p. 17.

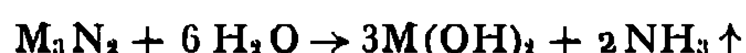
(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
33, *rue Saint-Leu*, 80-*Amiens*,
Somme.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la présence d'hydrazine parmi les produits d'hydrolyse du nitrure de strontium.* Note de MM. **Jean Gaudé** et **Jean Lang**, transmise par M. Georges Champetier.

Le nitrure brut résultant de l'action directe de l'azote sur le strontium, n'est jamais Sr_3N_2 pur ou mélangé au métal de départ. Une nitruration ultérieure de ce produit, à température modérée, conduit à un composé qui n'est pas non plus le nitrure ionique Sr_3N_2 car il libère, par hydrolyse, une partie de son azote sous forme d'hydrazine.

A la différence de ce qui se passe pour les éléments plus légers du groupe II *a*, l'action de l'azote sur le strontium métallique ne conduit jamais au nitrure Sr_3N_2 pur (1) (2). Le produit noir obtenu auquel on attribue cette formule, présente toujours un déficit d'azote qui peut atteindre 17 % en valeur relative. Nous avons montré (3) qu'il n'y avait pas là une réaction incomplète laissant libre une certaine quantité de métal, mais production d'une phase de composition variable dont les limites se situent vers $SrN_{0,55}$ et $SrN_{0,63}$, cette dernière correspondant sensiblement à Sr_8N_5. Le diagramme de poudre a pu être indexé dans le système monoclinique.

Si on soumet ce nitrure, après broyage, à l'action de l'azote à des températures comprises entre 500 et 800°C, on observe dès 540°C une lente fixation du gaz. Ce phénomène a pu faire croire qu'il s'agissait d'une reprise de la réaction initiale permettant de préparer Sr_3N_2 pur; or on n'obtient pas ce nitrure ionique dont l'hydrolyse devrait libérer la totalité de l'azote comme ammoniac :



$$M_3N_2 + 6\,H_2O \rightarrow 3M(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$$

Nous avons opéré avec différents nitrures bruts dont les conditions de préparation et les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau suivant. Nous les avons soumis à l'action d'azote sec (qualité R) dont l'absorption était suivie grâce à un manomètre et mesurée par pesée de la nacelle après expérience.

N°	t (°C).	Durée (j).	% N^{3-}.	Écart relatif (%).
1................	400–700	3	8,36	13,1
2................	500–900	15	8,01	16,8
3................	500–750	5	8,35	13,2
4................	650–900	36	8,13	15,5

Aux températures comprises entre 500 et 700°C, l'augmentation de masse reste peu importante tandis qu'au-dessus de 700°C la fixation du gaz s'accompagne d'une volatilisation lente du nitrure. Dans les deux cas, les produits obtenus ont été soumis aux analyses chimique et radiocristallographique.

Les diagrammes de poudre présentent seulement de très légères variations qui tiennent à l'apparition transitoire de quelques raies nouvelles faibles qui s'ajoutent au diagramme initial.

Les analyses chimiques, effectuées après hydrolyse, portent sur les 2 éléments. Quelles que soient les conditions de l'expérience, durée et température, les teneurs en azote ammoniacal sont systématiquement trop faibles et ne s'accordent pas avec la formule Sr_3N_2 à laquelle correspond une teneur de 9,63 % N^{3-}. L'emploi de l'azote sous haute pression n'apporte pas de modification notable à ces résultats comme nous l'indiquons ci-après.

Le déficit observé est dû en partie à ce que la totalité de l'azote ne se retrouve pas après hydrolyse sous forme ammoniacale déplaçable par la soude. Nous avons pu en effet dans l'hydrolysat de nos produits, caractériser l'hydrazine par la réaction colorée spécifique que donne le *p*-diméthylamino-benzaldéhyde en milieu chlorhydrique concentré ([4]).

La réaction que l'acétone donne avec l'hydrazine permet un dosage volumétrique de cette dernière selon la méthode de Barlot et Marsaule ([5]). Le tableau suivant indique quelques résultats.

% N^{3-} initial.	Durée (h).	(atm).	t(°C).	Δm (%).	% N^{3-} final.	% N_2H_4.	% Sr.	
–	172 h	–	490	+ 1,58	8,13	0,93	89,07	*a*
–	49 h	–	665	–	–	0,26	90,82	*b*
–	150 h	1	665	–	–	0,18	19,42	*c*
–	42 h	–	670	+ 2,57	8,79	–	–	
8,01	169 h	–	670	+ 0,81	8,70	–	–	
8,35	900 h	–	710	—13,81	8,81	–	–	
8,36	121 h	175	750	–	8,65	1,45	–	*d*
–	168 h	–	700	–	8,89	–	–	
8,01	453 h	200	700	–	9,01	1,04	85,87	*e*
–	631 h	–	550	–	8,85	–	–	
8,13	26 h	500	600	–	8,35	1,61	–	*f*

Il ne semble pas exister de relation simple entre les quantités d'azote présentes sous les deux formes. Nous avons constaté que la formation d'hydrazine lors de l'hydrolyse, varie en fonction de la durée du chauffage sous azote du nitrure brut. La teneur en N_2H_4 croît d'abord assez rapidement puis décroît si on prolonge le chauffage comme pour les expériences *b* et *c* par exemple. L'utilisation de l'azote sous haute pression semble également avoir un effet bénéfique sur le taux de N_2H_4 comme l'indiquent quelques expériences préliminaires que nous avons réalisées. La proportion d'hydrazine peut atteindre des valeurs importantes puisque pour l'expérience *f* le rapport $N_{hydrazine}/N_{ammoniac}$ avoisine 0,17. Dans ces conditions 14,5 % des atomes d'azote se retrouvent donc comme N_2H_4 après hydrolyse du nitrure.

Compte tenu de ces résultats, on n'obtient donc pas le nitrure salin Sr_3N_2 analogue aux composés M_3N_2 des éléments IIa plus légers. Le nitrure de

strontium chauffé sous azote évolue de façon complexe dont l'aboutissement est un composé nouveau que nous décrirons ultérieurement.

Ce travail peut être rapproché d'une récente étude de Linke et Lingmann (6) consacrée à l'hydrazine et à ses dérivés.

(*) Séance du 3 août 1970.

(1) L. MAQUENNE, *Comptes rendus*, 114, 1892, p. 361; *Bull. Soc. Chim.*, 3, (7), 1892, p. 371.
(2) A. GUNTZ et F. BENOIT, *Ann. Chim.*, 9, (20), 1923, p. 15.
(3) J. GAUDÉ et J. LANG, *Revue de Chimie Minérale* (sous presse).
(4) M. PESEZ et A. PETIT, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, p. 122.
(5) J. BARLOT et S. MARSAULE, *Chimie et Industrie* (XXVIIIe Congrès de Chimie Industrielle), 1, 1955, p. 170.
(6) K. H. LINKE et H. LINGMANN, *Zeit., anorg. allg. Chem.*, 366 (1-2), 1969, p. 82.

(*Laboratoire de Chimie Minérale C,*
Faculté des Sciences,
35-*Rennes-Beaulieu.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle famille de combinaisons des terres rares de formules* Ln_2SiS_5 (Ln = La *à* Nd) *et* Ln_2GeS_5 (Ln = La). Note (*)

de Mlle **Annick Michelet**, MM. **Guy Perez**, **Jean Étienne** et Mme **Monique Darriet-Duale**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude des systèmes Ln_2S_3-SiS_2 et Ln_2S_3-GeS_2 a montré l'existence d'une nouvelle série de composés de formules Ln_2SiS_5 (Ln = La à Nd) et Ln_2GeS_5 (Ln = La seulement) dont le réseau monoclinique a pour groupe spatial $P\,2_1/b$.

Nous avons jusqu'ici caractérisé, dans les systèmes formés entre les sulfures des terres rares Ln_2S_3 et le sulfure de germanium GeS_2, les deux familles de combinaisons suivantes :

$Ln_6Ge_{2,5}S_{14}$ (Ln = Ce à Ho et Y) (3), hexagonal de type $Ce_6Al_{10/3}S_{14}$ (4);

$Ln_4Ge_3S_{12}$ (Ln = La à Gd) (2), rhomboédrique de structure inconnue.

Parallèlement, nous avons obtenu dans les systèmes correspondants formés par la sulfure de germanium GeS_2 deux familles isotypes des précédentes :

$Ln_6Si_{2,5}S_{14}$ (Ln = Gd, Tb, Dy et Y) (3);

($Ln_4Si_3S_{12}$ (Ln = Ce à Cd) (1).

Nous présenterons dans cette Note une nouvelle famille correspondant aux formules Ln_2SiS_5 et Ln_2GeS_5. Ces composés n'existent qu'avec les lanthanides légers : du lanthane au néodyme dans le cas des dérivés du silicium, pour le seul lanthane dans le cas du germanium.

Ils sont préparés suivant les techniques déjà décrites [(1), (2)], par union directe du sulfure de lanthanide Ln_2S_3, de silicium ou de germanium et de soufre élémentaire en ampoule de silice scellée.

De même que pour les familles précédentes, les caractéristiques cristallines de cette nouvelle famille ont été établies à partir du dérivé du germanium pour lequel il est plus aisé d'obtenir des monocristaux par chauffe aux environs de la température de fusion suivie d'un refroidissement lent. Les difficultés rencontrées dans la préparation de monocristaux de dérivés de silicium sont liées, d'une part, à leurs points de fusion plus élevés, et d'autre part, à la forte tension de vapeur du sulfure de silicium qui entraîne une forte dissociation des dérivés ternaires fondus.

Le monocristal de La_2GeS_5 a été étudié par les méthodes de Weissenberg et de précession, avec le rayonnement K_α du molybdène. Le réseau est monoclinique.

Les paramètres déterminés sur ces clichés valent, de façon approchée :

$$a = 7{,}86\ \text{Å}; \quad b = 7{,}63\ \text{Å}; \quad c = 12{,}69\ \text{Å}; \quad \gamma = 101°40.$$

TABLEAU I.

θ°.	d.	Intensités relatives.	Indices.
5,90...	7,49	8	0 1 0
6,83...	6,47	4	0 $\bar{1}$ 1
8,15...	5,43	4	$\bar{1}$ 1 1
8,95...	4,951	12	1 0 2
9,16...	4,838	2	0 1 2
9,55...	4,643	7	1 1 1
10,12...	4,384	5	$\bar{1}$ 1 2
11,38...	3,904	44	1 1 2
11,82...	3,760	75	0 2 0
12,00...	3,705	57	0 1 3; 2 0 1; 1 0 3
12,33...	3,607	54	0 2 1
12,80...	3,477	20	$\bar{1}$ 1 3; $\bar{1}$ 2 1
13,90...	3,206	69	0 0 4; 1 1 3; 2 1 0
14,36... / 14,88...	3,104 / 3,000	11	2 1 1; $\bar{2}$ 2 0
15,21...	2,936	12	$\bar{2}$ 2 1; 0 1 4
15,61...	2,864	34	$\bar{2}$ 0 3; 2 1 2
15,88...	2,815	46	$\bar{2}$ 1 3; 0 2 3; 1 2 2
16,06...	2,784	28	$\bar{1}$ 2 3
16,42...	2,725	50	$\bar{2}$ 2 2
17,52...	2,559	37	2 1 3
17,68...	2,536	56	1 2 3; 3 0 1
17,88...	2,509	35	0 3 0
18,23...	2,462	55	0 3 1; 2 0 4; $\bar{2}$ 2 3
18,53...	2,424	100	0 1 5; 0 2 4; 1 0 5; $\bar{2}$ 1 4
19,18...	2,344	29	$\bar{1}$ 3 2
19,38...	2,321	16	$\bar{2}$ 3 0; 0 3 2
19,70...	2,285	62	2 2 2; $\bar{2}$ 3 1

TABLEAU II.

La_2GeS_5.	La_2SiS_5.	Ce_2SiS_5.	Pr_2SiS_5.	Nd_2SiS_5.
		Paramètre *a* (Å).		
7,887 ± 0,004	7,857 ± 0,004	7,798 ± 0,004	7,775 ± 0,004	7,740 ± 0,004
		Paramètre *b* (Å).		
7,675 ± 0,004	7,606 ± 0,004	7,540 ± 0,004	7,514 ± 0,004	7,480 ± 0,004
		Paramètre *c* (Å).		
12,720 ± 0,004	12,627 ± 0,004	12,524 ± 0,004	12,489 ± 0,004	12,434 ± 0,004
		Paramètre γ.		
101°,34 ± 0,02	101°,55 ± 0,02	101°,60 ± 0,02	101°,62 ± 0,02	101°,66 ± 0,02

Les réflexions observées remplissent les conditions :

$$h\ k\ 0,\quad h = 2n,$$
$$0\ 0\ l,\quad l = 2n,$$

ce qui conduit au groupe spatial $P\,2_1/b$.

Il est nécessaire de placer quatre masses formulaires par maille pour obtenir l'accord de la masse spécifique (4,55 g/cm^3) et de la densité mesurée (4,45 $\pm$ 0,05). La structure de ce composé est actuellement étudiée par Mazurier, Étienne et Laruelle.

Le tableau I donne l'indexation des diffractogrammes et les intensités déduites de la surface des pics de diffraction.

Les paramètres des composés de cette famille calculés à partir des raies d'indices univoques à l'aide d'un programme des moindres carrés, sont donnés au tableau II.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) G. Perez et M. Duale, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 984.
(2) A. Michelet, P. Laruelle et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 753.
(3) A. Michelet et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 326.
(4) D. de Saint-Giniez, P. Laruelle et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1029.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
et Laboratoire de Physique,
Faculté de Pharmacie de Paris,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e;

Service de Chimie minérale structurale
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux,
associé au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure du bis-(bromo-4 phényl-thio)-méthane.*

Note (*) de MM. **Jean Berthou**, **Georges Jeminet**, **André Laurent**, Mme **Berthe Rérat** et M. **Claude Rérat**, présentée par M. Georges Champetier.

Le bis-(bromo-4 phényl-thio)-méthane, $(BrC_6H_4S)_2CH_2$, cristallise dans le système monoclinique, groupe de symétrie C 2. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 17{,}34 \pm 0{,}01; \quad b = 6{,}240 \pm 0{,}005; \quad c = 7{,}493 \pm 0{,}008 \text{ Å};$$
$$\beta = 120°{,}3 \pm 0°{,}1 \quad \text{et} \quad Z = 2.$$

La structure, analysée au moyen d'un diffractomètre automatique « Siemens » AED, a été résolue par la méthode de l'atome lourd dans l'espace à trois dimensions. L'affinement des positions atomiques par la méthode des moindres carrés a été effectué sur machine « Pallas » N 32 à partir des 681 réflexions observées. La molécule possède un axe de symétrie binaire qui coïncide avec l'axe binaire de la maille cristalline. La conjugaison du soufre avec le noyau aromatique est réduite.

L'analyse conformationnelle des composés 1.3-dihétérocycliques saturés a donné lieu à de nombreux travaux [(1), (2)]. L'étude des systèmes équivalents en chaîne ouverte apparaît moins complète, particulièrement pour les 1.3-dithioéthers. Nous avons été amenés à envisager des conformations préférentielles pour ce dernier type de composés lors de l'étude des spectres électroniques des phényl-thio-méthanes $(X{-}C_6H_4{-}S)_nCH_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) (3) puis au cours de l'examen des moments électriques de ces gem-thio-éthers aromatiques (4).

Dans la présente Note la structure fondamentale du bis-(bromo-4 phényl-thio)-méthane est déterminée aux rayons X par diffractométrie dans l'espace à trois dimensions.

Les cristaux, obtenus sous forme de plaquettes par refroidissement à partir de leur solution dans l'éthanol, appartiennent au système monoclinique. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 17{,}34 \pm 0{,}01; \quad b = 6{,}240 \pm 0{,}005; \quad c = 7{,}493 \pm 0{,}008 \text{ Å};$$
$$\beta = 120°{,}3 \pm 0°{,}1 \quad (\lambda K\alpha_1 Cu = 1{,}5405 \text{ Å}) \quad \text{et} \quad Z = 2.$$

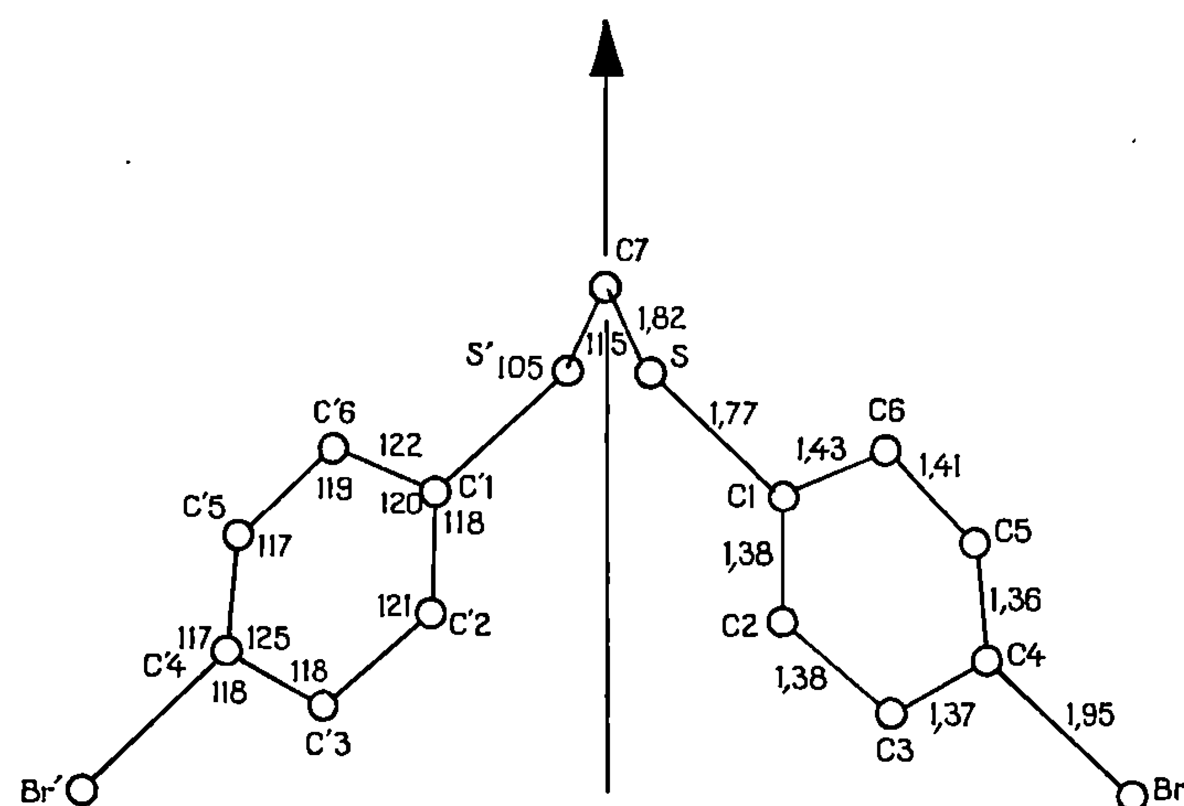
Les extinctions systématiques sont celles des groupes de symétrie C 2, C *m* et C 2/*m*. Mais comme la maille ne contient que deux molécules, le groupe C 2/*m* se trouve éliminé. Des deux groupes restants, le groupe C 2 a été retenu car il permet aisément de placer une demi-molécule par unité asymétrique en supposant la molécule symétrique par rapport à l'axe binaire du cristal. La mesure des intensités diffractées dans l'espace à trois dimensions a été effectuée par la méthode des cinq points, cristal et compteur mobile, à l'aide d'un diffractomètre « Siemens » AED piloté par un ordinateur PDP 8I de la « Digital Equipment Corporation ». La sphère

TABLEAU.

Paramètres atomiques.
R = 0,15.

	x.	y.	z.	B/4 (Å²).
Br	0,1648	0,0000	0,3043	1,67
S	0,0992	0,6373	0,4352	1,23
C 1	0,1139	0,4675	0,2317	1,20
C 2	0,1446	0,2623	0,2270	1,23
C 3	0,1624	0,1249	0,0658	1,23
C 4	0,1434	0,1962	0,0813	1,30
C 5	0,1147	0,3970	0,0903	1,46
C 6	0,0966	0,5380	0,0738	1,45
C 7	0,0000	0,7942	0,5000	1,27

réciproque a été explorée jusqu'à un angle de Bragg de 70° au moyen du rayonnement K_α du cuivre, ce qui a permis de mesurer 681 réflexions non nulles. Les dimensions approximatives du cristal étaient de $0,2 \times 0,3 \times 0,5$ mm³, l'axe d'allongement (axe binaire) étant confondu avec l'axe φ. La correction d'absorption n'a pas été effectuée.



Projection de la molécule suivant l'axe *a*.

La structure a été résolue, dans l'hypothèse du groupe C 2, par application de la méthode de l'atome lourd, d'abord dans le plan (*h*0*l*), puis dans la totalité de la sphère réciproque.

Les molécules présentent donc bien la symétrie prévue : elles sont disposées dans la maille de telle sorte que les atomes de carbone du groupement CH_2 sont situés sur les axes binaires.

L'affinement des paramètres atomiques a été effectué par la méthode des moindres carrés avec approximation diagonale. Le facteur résiduel s'est maintenu à une valeur élevée tant que l'agitation thermique a été considérée comme isotrope (tableau : R = 0,15). L'affinement avec facteurs d'agitation thermique anisotrope est en cours.

Les longueurs des liaisons covalentes (en angströms) et les angles de valence (en degrés) sont donnés à la figure.

Le cycle hexagonal C 1 C 2 C 3 C 4 C 5 C 6 est plan dans la limite des erreurs commises sur les positions atomiques, et les atomes Br et S sont contenus dans ce plan. Les atomes $BrC_7 C_1 SC_4$ sont approximativement dans un même plan. Celui-ci forme avec le plan du cycle un angle de 37° et sa normale fait avec l'axe binaire un angle de 46°. D'autre part, la droite BrS est inclinée d'environ 40° sur le plan (010).

La précision sur les positions atomiques n'est pas encore suffisante pour permettre de tirer des conclusions définitives sur les liaisons interatomiques mais dès à présent on peut constater que le plan du cycle aromatique et celui des liaisons du soufre n'ayant pas la même orientation (37°) la conjugaison entre le cycle aromatique et le soufre se trouve certainement diminuée. La même observation avait pu être faite dans le cas de la molécule de bis-(bromo-4 phényl-sulfonyl)-méthane ([5]) qui contient aussi un axe binaire mais dont la conformation est assez différente.

Les calculs ont été effectués sur machine « Pallas » N 32 (traitement des mesures, séries de Fourier, calcul des moindres carrés).

(*) Séance du 22 juin 1970.

([1]) C. Romers, C. Altona, H. R. Buys et E. Havinga dans *Topics in stereochemistry*, John Wiley and Sons, vol. 4, 1969, p. 39, New-York.

([2]) E. L. Eliel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 517.

([3]) G. Jeminet et A. Kergomard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3233.

([4]) C. Pigenet, G. Jeminet et H. Lumbroso, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1587.

([5]) J. Berthou, G. Jeminet, A. Laurent, B. Rérat, C. Rérat et Y. Uesu, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1056.

(*Laboratoire de Cristallographie,*
C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue, Hauts-de-Seine
et Laboratoire de Chimie organique 3
Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Diépoxy-1.2.3.4 cyclooctane et diépoxy-1.2.4.5 cyclooctane.* Note (*) de MM. **Michel Barrelle**, **André Feugier** et **Marcel Apparu**, transmise par M. Georges Champetier.

Les diépoxydes étudiés sont synthétisés par action de l'acide paranitroperbenzoïque sur les diènes correspondants. Leur réduction par $LiAlH_4$ montre que les deux groupes « époxy » sont en position *trans*.

La publication de travaux sur la stéréochimie du diépoxy-1.2.5.6 cyclooctane ([1]) (travaux qui confirmaient nos conclusions, non publiées, sur la configuration de cet époxyde) nous incite à communiquer nos résultats sur la stéréochimie des diépoxy-1.2.3.4 cyclooctane (I) et diépoxy-1.2.4.5 cyclooctane (II). Ces résultats seront repris plus en détail ultérieurement.

L'action prolongée de l'acide paranitroperbenzoïque dans le chlorure de méthylène sur le cyclooctadiène-1.3 *cis, cis* et le cyclooctadiène-1.4 *cis, cis* ([2]) permet d'obtenir, à côté des monoépoxydes correspondants, les diépoxydes dont les caractéristiques sont les suivantes :

— diépoxyde-1.2.3.4 cyclooctane (I) : F (°C) 76°; infrarouge (film) : 950 et 865 cm^{-1}; RMN (CCl_4) : 4 H à $2{,}8.10^{-6}$, 8 H entre 1,5 et $2{,}2.10^{-6}$ (référence TMS); appareil « Perkin-Elmer » R 10.

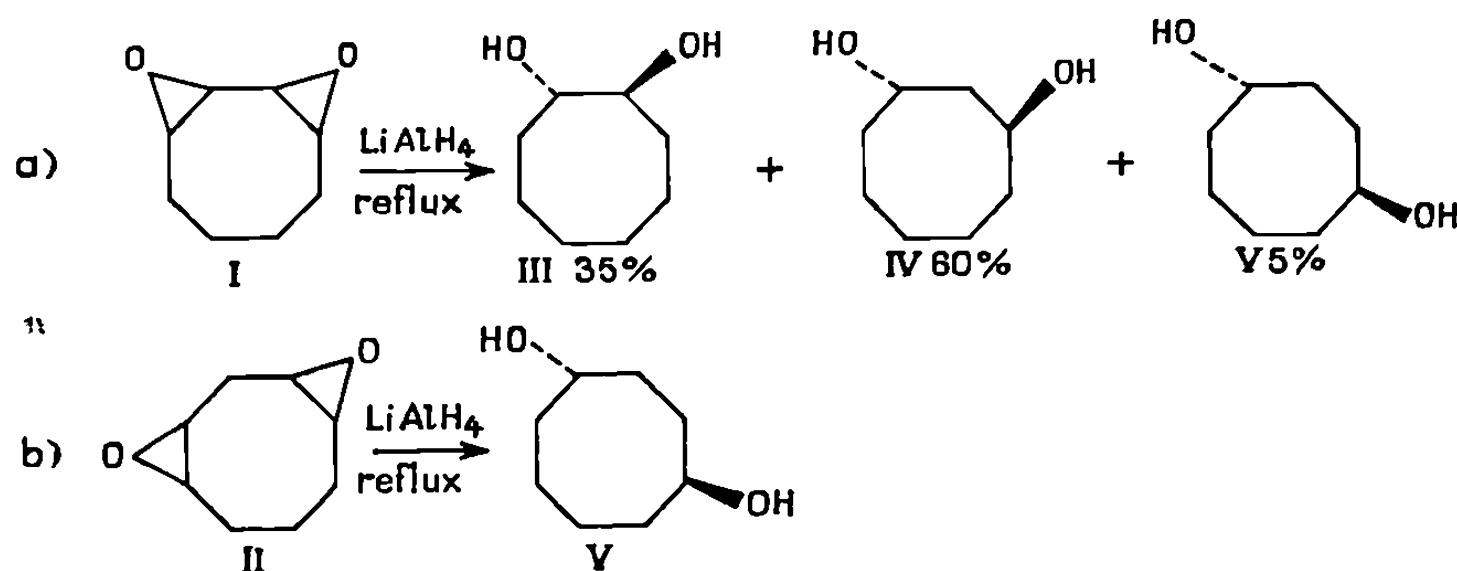
Analyse : théorique %, C 68,57; H 8,75; trouvée %, C 68,62; H 8,75;

— diépoxy-1.2.4.5 cyclooctane (II) : F (°C) 82; infrarouge (film) : 950, 935 et 835 cm^{-1}; RMN (CCl_4) : 4 H à 3.10^{-6}, 2 H à $2{,}4.10^{-6}$, 6 H entre 1 et 2.10^{-6}.

Analyse : théorique %, C 68,57; H 8,75; trouvée %, C 68,54; H 8,76.

Alors que pour le diépoxy-1.2.5.6 cyclooctane, la disposition des groupes « époxy » est essentiellement *cis*, l'examen de modèles de Dreiding montre clairement qu'elle doit être *trans* dans le cas de (I) et (II). La stéréochimie de ces époxydes a donc été déterminée en les réduisant par $LiAlH_4$ et en étudiant les produits formés.

Nous avons obtenu les résultats suivants en utilisant le THF comme solvant :



Les diols obtenus ont été séparés par chromatographie en phase liquide (éthcr/acétone : 7/1) sur silice. Les spectres infrarouges et de RMN sont satisfaisants, les constantes physiques sont identiques à celles de la littérature ([3]) :

	F(°C).		F(°C).
(III).......	32	Bisparanitrobenzoate.......	112
(IV).......	107	»	163,5
(V)........	90	»	156

La réduction dans l'éther de (I) et (II) est beaucoup plus lente et permet d'isoler les époxyalcools intermédiaires (VI) et (VII) préparés par ailleurs.



Le composé (VI) est en effet aussi obtenu par époxydation du cyclooctène-2 ol ([3]) à l'aide d'acide peracétique ou paranitroperbenzoïque. Placé dans les mêmes conditions de réduction que (I) ($LiAlH_4$, THF, reflux), il conduit finalement à (III) et à (IV).

L'époxyalcool (VII) a été préparé par époxydation du cyclooctène-3 ol (Rdt 60 %); nous avons en effet constaté que cette réaction d'époxydation est stéréospécifique : par réduction cet époxyalcool conduit uniquement au diol (V).

Les caractéristiques de (VII), non encore décrit à notre connaissance dans la littérature, sont les suivantes :

$\acute{E}_3$ 110°; infrarouge (film) : 3 395, 960, 930, 900 et 830 cm^{-1}; RMN (CCl_4) : 1 H à $3,8.10^{-6}$, 2 H à $2,8.10^{-6}$, 2 H à $2,2.10^{-6}$, 8 H centrés sur $1,6.10^{-6}$.

Analyse : théorique %, C 68,5; H 10; trouvée %, C 68,64; H 10,21.

Ces résultats montrent que la configuration des diépoxydes étudiés est trans *uniquement.*

Il est, de plus, intéressant de noter qu'en utilisant l'éther comme solvant il est possible de ne réduire qu'une fonction époxyde.

Il peut sembler surprenant que la réduction du diépoxy-1.2.4.5 cyclooctane fournisse seulement un diol (V). L'examen des modèles de Dreiding permet d'envisager l'explication suivante : Les carbones 1 et 5 (*fig.* 1) sont plus facilement attaqués par le réactif que les carbones 2 et 4, plus encombrés : on n'isole effectivement qu'un composé intermédiaire (VII) dans l'éther et on ne trouve pas d'oxabicyclooctanols qui résulteraient d'une attaque des carbones 2 ou 4 ([1]). En outre, une fois le complexe précurseur de (V) formé (*fig.* 2) l'obtention du cyclooctanediol-1.4 *trans*

peut très bien s'expliquer par un transfert d'hydrure intramoléculaire, analogue à ceux mis en évidence par Craig ([4]) et Hennbest ([5]) dans la réduction du diépoxy-1.2.4.5 cyclohexane et de l'époxy-3.4 cyclohexanol.

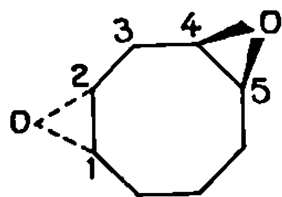


Fig. 1.

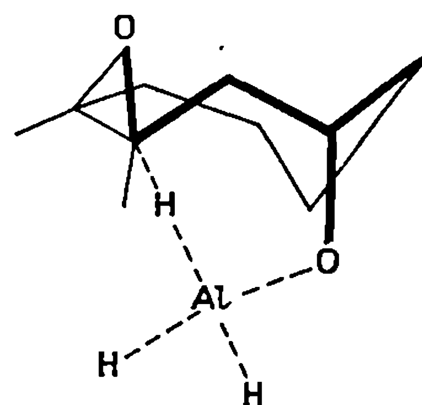


Fig. 2.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) A. C. Cope, B. S. Fischer, W. Funke, J. M. Mc Intosch et M. A. Mc Kervey, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2231.

(2) S. Moon et C. R. Ganz, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 465.

(3) A. C. Cope, A. H. Keough, P. E. Peterson, H. E. Simmons et G. W. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3900.

(4) T. W. Craig, G. R. Harvey et G. A. Berchtold, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 3743.

(5) H. B. Hennbest et B. Nicholls, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4608.

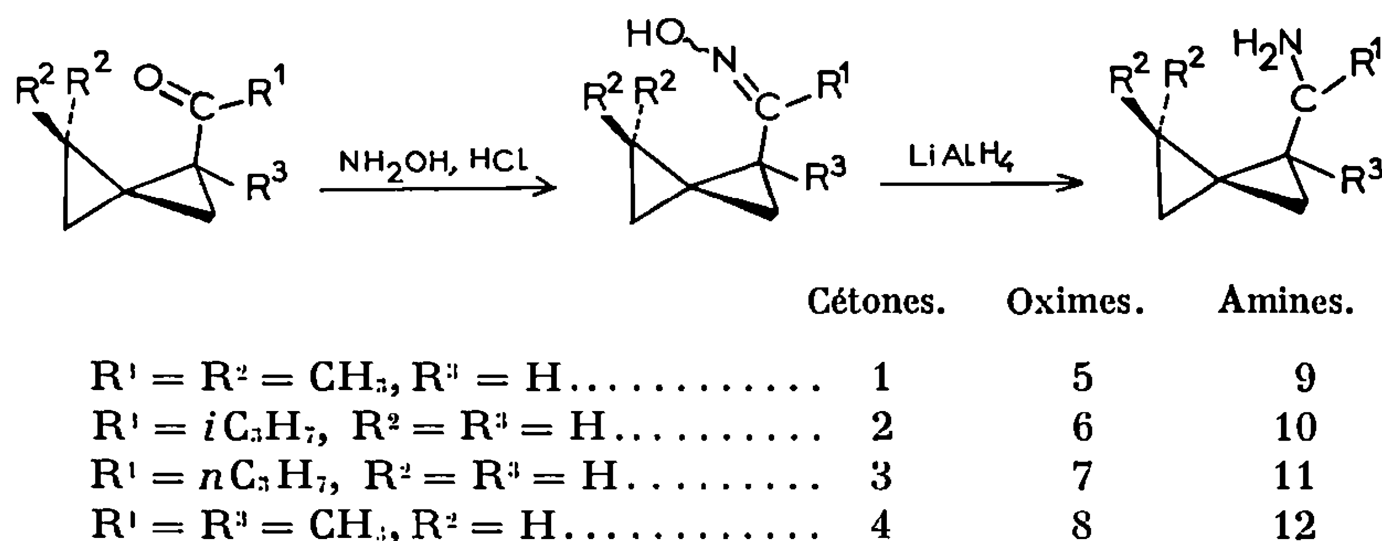
Faculté des Sciences,
de Grenoble,
Laboratoire de Chimie organique,
Cedex 53,
38-*Grenoble-Gare,*
Isère.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des spiropentylcétones : Sur une voie d'accès aux spiropentylcarbinylamines et aux spiropentanols.* Note (*) de MM. **Robert Maurin** et **Marcel Bertrand**, présentée par M. Henri Normant.

Les acylspiropentanes donnent des oximes qui sont réduites par l'hydrure de lithium-aluminium en spiropentylcarbinylamines. Ces mêmes cétones peuvent être oxydées par les peracides et donnent la réaction de Baeyer-Villiger avec formation d'esters de spiropentanols.

On sait que la réaction de transfert de méthylène aux alcools α-alléniques au moyen du réactif de Simmons-Smith constitue une voie d'accès directe aux spiropentylcarbinols ([1]) et que les spiropentylcarbinols secondaires sont aisément oxydés par le complexe CrO_3-pyridine en spiropentylcétones ([2]).

Les spiropentylcétones 1, 2, 3, 4 soumises à l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine en milieu méthanolique et en présence de carbonate de potassium donnent les oximes correspondantes (Rdt 70 à 100 % suivant les cas) qui peuvent être réduites au moyen de l'hydrure de lithium-aluminium ([3]) en spiropentylcarbinylamines (Rdt 55 à 60 %).



	Cétones.	Oximes.	Amines.
$R^1 = R^2 = CH_3, R^3 = H$	1	5	9
$R^1 = iC_3H_7, R^2 = R^3 = H$	2	6	10
$R^1 = nC_3H_7, R^2 = R^3 = H$	3	7	11
$R^1 = R^3 = CH_3, R^2 = H$	4	8	12

Les oximes 5, 6, 7, 8 présentent en infrarouge les bandes caractéristiques des vibrations ν(OH) vers 3 260-3 280 cm^{-1} ([5]), ν(C=N) vers 1640-1650 cm^{-1} ([4]) et ν(NO) vers 900-945 cm^{-1}. On observe également des bandes situées à 1010 cm^{-1} (respiration du cycle) et 3 050-3 070 cm^{-1} [ν(C—H) des méthylènes intracycliques].

Les caractéristiques spectrales des amines, leurs constantes physiques et les rendements en produits isolés sont réunis dans le tableau.

La désamination nitreuse des spiropentylcarbinylamines constitue un prolongement de l'étude de l'isomérisation des spiropentylcarbinols en milieu acide ([8]). Avec les amines 9, 10 et 11, la réaction conduit exclu-

TABLEAU.

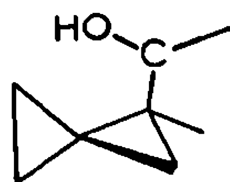
	9	10	11	12
Rdt (%)	50	40	55	53
É (°C/mmHg)	55/17	–	56/10	50/16
n_D^t	1,449 } 25°C	–	1,4537 } 25°C	1,4517 } 28°C
d_4^t	0,8307 } 25°C	–	0,849 } 25°C	0,845 } 28°C
F (°C) ([a])	162	–	158	198
Spectres infra-rouge (cm^{-1}) :				
ν_{as} (NH_2) ([6])	3 368 f	3 372 f	3 368 f	3 368 f
ν_s (NH_2) ([6])	3 282 f	3 298 f	3 290 f	3 290 f
δ (NH_2) ([7])	1 605 m	1 610 m	1 614 m	1 608 m
2 δ	3 200 ff	3 200 ff	3 200 ff	3 200 ff
ν_{as} (C—N) ([7])	1 178 m	1129 f, 1 160 m	1 160 m; 1 125 f	1049 m, 1 125 m
W (NH_2)	835 FF	860 F	850 FF	847 FF
ν (CH_2) ([b])	3 050 m	3 068 m	3 068 m	3 064 m
ν (CC) ([b])	1009 m, 1 115 m	999 F	1 000 F	999 m
Spectres de RMN (*) (δ en parties par millions) :				
H_a (**)	2,43 (m)	2,1 (m)	2,28 (m)	2,53 (q); 2,50 (q)
H_b (**)	1,1 (d); 0,98 (d)	1,25 (m)	1,33 (m)	1,05 (d); 1,01 (d)
H_c	0,9 (s)	0,9 (sous *d*, *e*)	0,86 (s)	0,86 (s)
H_d	1,06 (s)	de 0,5 à 1 Massif non interprétable	1 (t)	1,01 (s)
H_e	de 0,35 à 0,9 (m)		0,7 (m)	0,66 (m)

([a]) Picrate; ([b]) cycles.

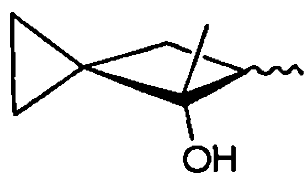
(*) (s) : singulet; (d) : doublet; (t) : triplet; (q) : quadruplet; (m) : multiplet.

(**) On observe la superposition des signaux dus aux deux diastéréoisomères.

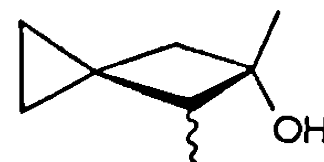
sivement à l'alcool correspondant. Il n'en est pas de même pour l'amine 12 qui possède un substituant alcoyle sur le cycle adjacent. Il se forme alors tous les spiro [2, 3] hexanols 14 et 15 résultant de l'expansion du cycle adjacent comme c'était le cas lors de l'isomérisation en milieu acide du spiropentylcarbinol 13.



13



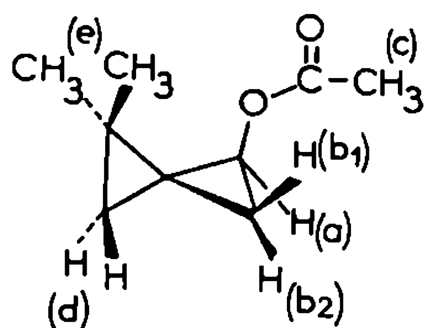
14



15

L'oxydation de la cétone 1 au moyen de l'acide trifluoropéracétique donne l'acétate de spiropentanol 16 résultant de la transposition de Baeyer-Villiger.

Spectre infrarouge : $\nu(CH_2)$ des cycles, 3 060 cm^{-1} (f); ν(CC) des cycles, 1010 cm^{-1} (m); ν(C=O), 1740 cm^{-1} (FF); ν(CO), 1230 cm^{-1} (FF).



16

Spectre de RMN : H_a : 4,1.10^{-6} (doublet dédoublé); H_b : 1.10^{-6} (multiplet) dissimulé sous H_e; on note $JH_a - H_{b_1} = 2{,}8$ Hz; $JH_a - H_{b_2} = 5{,}5$ Hz; H_c : 1,97.10^{-6} (singulet); H_d : 0,68.10^{-6} (singulet); H_e : 1,18.10^{-6} (singulet) et 1,05.10^{-6} (singulet).

La réduction des acétates de spiropentanols par le méthyllithium, qui constitue une extension de la méthode de synthèse des cyclopropanols due à Depuy et coll. [9] est actuellement à l'étude. Elle devrait permettre d'accéder aux spiropentanols, substrats qui ne paraissent pas décrits à ce jour mais dont quelques dérivés sont connus [[10], [11]].

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) M. Bertrand et R. Maurin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2779.
(2) R. Maurin et M. Bertrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2261.
(3) E. Larsson, *Svensk Kem. Tid.*, 61, 1949, p. 242.
(4) J. Fabian, M. Legrand et P. Poirier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1499.
(5) J. F. Brown Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6341; A. Palm et H. Werbin, *Can. J. Chem.*, 32, 1954, p. 858; D. Hadzi, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 2725.
(6) L. J. Bellamy et R. L. Williams, *Spectrochim. Acta*, 9, 1957, p. 341.
(7) J. E. Stewart, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 1259.
(8) R. Maurin et M. Bertrand, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1307.
(9) C. H. Depuy, F. W. Breitbeil et K. R. Debruin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3347.
(10) D. E. Applequist, G. F. Fanta et B. W. Henrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2638.
(11) D. E. Applequist et G. F. Fanta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6393.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S.*
n° 109,
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, 13-*Marseille* 3e,
Bouches-du-Rhône.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution des conductivités superficielles à la polarisation électrique de granules de zéolithe synthétique aux basses fréquences.*
Note (*) de MM. **Alain Chapoton**, **André Lebrun** et **Guy Ravalitera**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'existence de deux domaines de polarisation aux très basses fréquences est mise en évidence sur les spectres hertziens d'échantillons de zéolithe sous forme de granules. On montre qu'ils résultent de mécanismes liés à des conductivités superficielles que l'on précise.

Le spectre hertzien d'échantillons de corps poreux sous forme de granules montre généralement l'existence de plusieurs domaines dans la bande 1 Hz-1 GHz (*fig.* 1). Le domaine II, lié à la structure alvéolaire, a fait l'objet de nombreuses publications. A l'aide d'un modèle théorique, Wacrenier a montré qu'on pouvait l'attribuer à la migration d'ions à la surface des cavités élémentaires présentant une distribution superficielle de pièges [1]. L'existence de ces sites sur les zéolithes a été mise en évidence par Howell [2]. Les domaines I et I *bis* ont été peu étudiés : les fréquences critiques, souvent inférieures à 10 Hz, rendent les observations difficiles. Dans cette Note, nous décrivons quelques expériences qui précisent les mécanismes à l'origine des deux domaines observés.

Les variations des amplitudes des domaines en fonction de la température de mesure (*fig.* 1) ou de l'hydratation de la zéolithe (*fig.* 2, courbe *a*) sont négligeables en première approximation. Les fréquences critiques varient largement avec la température (*fig.* 1) et croissent rapidement au voisinage de la saturation (*fig.* 2, courbe *b*) [3] [4]. Ces propriétés permettent d'attribuer les domaines à des mécanismes de type Maxwell Wagner [3]. Remarquons que la structure hétérogène de l'échantillon laisse prévoir des processus de ce type. Il est composé de granules, de 0,5 à 1 mm de diamètre, plongés dans un milieu inerte : huile de paraffine, résine ou azote [5]. Chaque granule est constitué de petits cristaux, de 1 à 10 μm de diamètre, assemblés par un ciment [4] dont la structure ouverte assure la communication entre les cristaux et le milieu extérieur et dont la surface inactive ne permet pas d'adsorption à son niveau. Deux mécanismes de polarisation interfaciale sont alors possibles : l'un à l'échelle des cristaux, l'autre à l'échelle des granules. Le domaine I *bis* est lié aux interfaces « cristaux-milieu enrobant »; celui-ci est constitué par le ciment, le milieu inerte à l'intérieur et à l'extérieur des granules. Le spectre d'un échantillon formé de cristaux sans ciment directement noyés dans une résine, ne montre que ce domaine. Le domaine I est lié aux interfaces « granules-

milieu inerte enrobant ». Lorsqu'il est observé, il est toujours accompagné du domaine I *bis* (*fig.* 1).

Différentes expériences nous ont permis de montrer le rôle important joué par la conductivité superficielle dans ces mécanismes :

— Pour un échantillon formé de granules noyés dans une résine, la fréquence critique du domaine I *bis*, relatif aux cristaux, est 15 fois plus faible que celle du même échantillon plongé dans l'huile de paraffine (*fig.* 3) ([5]). Cette translation ne peut s'expliquer par la différence des

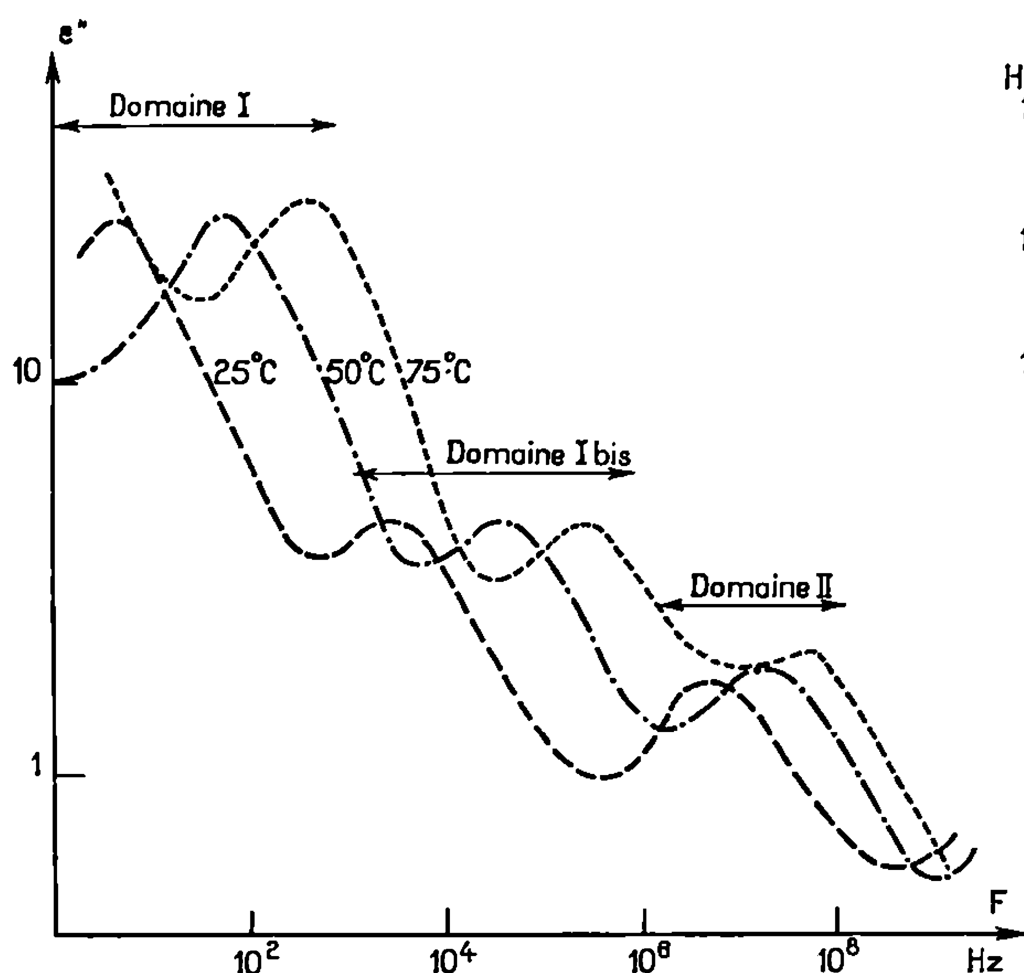


Fig. 1.

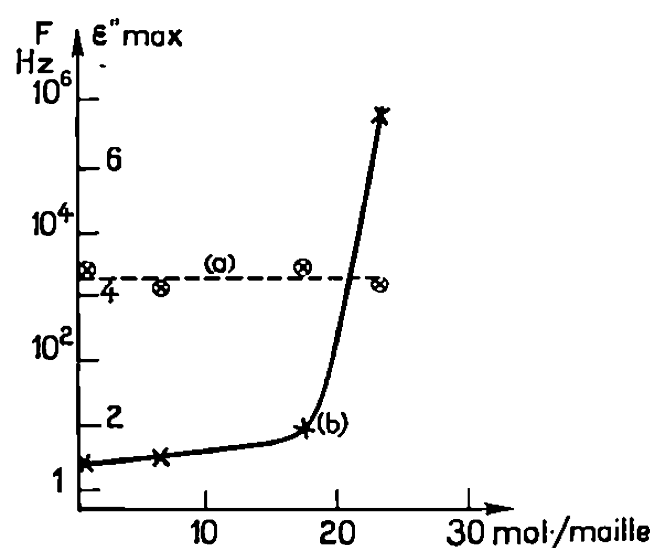


Fig. 2.

Fig. 1. — Zéolithe 3 A saturée d'eau.
Spectres $\varepsilon'' = \varphi(F)$ aux températures 25, 50 et 75°C.

Fig. 2. — Zéolithe 4 A. Variations de l'amplitude (courbe *a*) et de la fréquence critique (courbe *b*) du domaine I *bis* en fonction du nombre de molécules d'eau par maille à T = 75°C.

permittivités de la résine ($\varepsilon' = 2{,}80$) et de l'huile de paraffine ($\varepsilon' = 2{,}23$). Seules, les interactions différentes de ces deux milieux au niveau de la surface des cristaux, en partie accessible grâce à la discontinuité du ciment, peuvent entraîner des variations aussi importantes. Pour des échantillons de cristaux sans ciment dans lesquels la résine enrobe complètement chacun des cristaux, on a trouvé des fréquences environ 10^3 fois plus faibles que celles des mêmes cristaux pris sous forme de granules (donc liés par ciment) plongés dans la même résine. En effet, dans ce cas, la résine, gênée par le ciment, n'atteint que partiellement la surface des cristaux.

— Pour un échantillon « granules-huile de paraffine », la fréquence critique du domaine I *bis* reste constante quelle que soit l'hydratation, puis varie brusquement au voisinage de la saturation (*fig.* 2, courbe *b*).

Nous interprétons ce résultat de la façon suivante : tant que la saturation n'est pas atteinte, les molécules d'eau adsorbées se fixent de préférence à la surface des cavités élémentaires des cristaux; la surface externe reste inchangée et la fréquence critique du domaine I *bis* demeure constante. Par contre, à la saturation, les dernières molécules d'eau se fixent sur les nombreux hydroxyles existants sur la surface externe des cristaux ([6]); il en résulte une augmentation importante de la conductivité superficielle qui se traduit par une variation notable de la fréquence

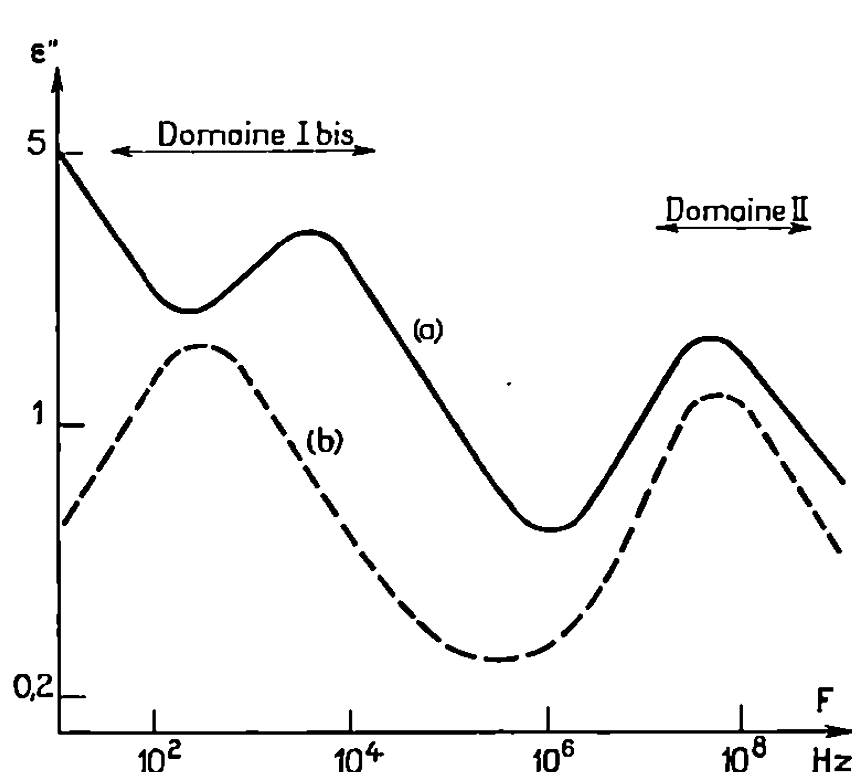


Fig. 3.

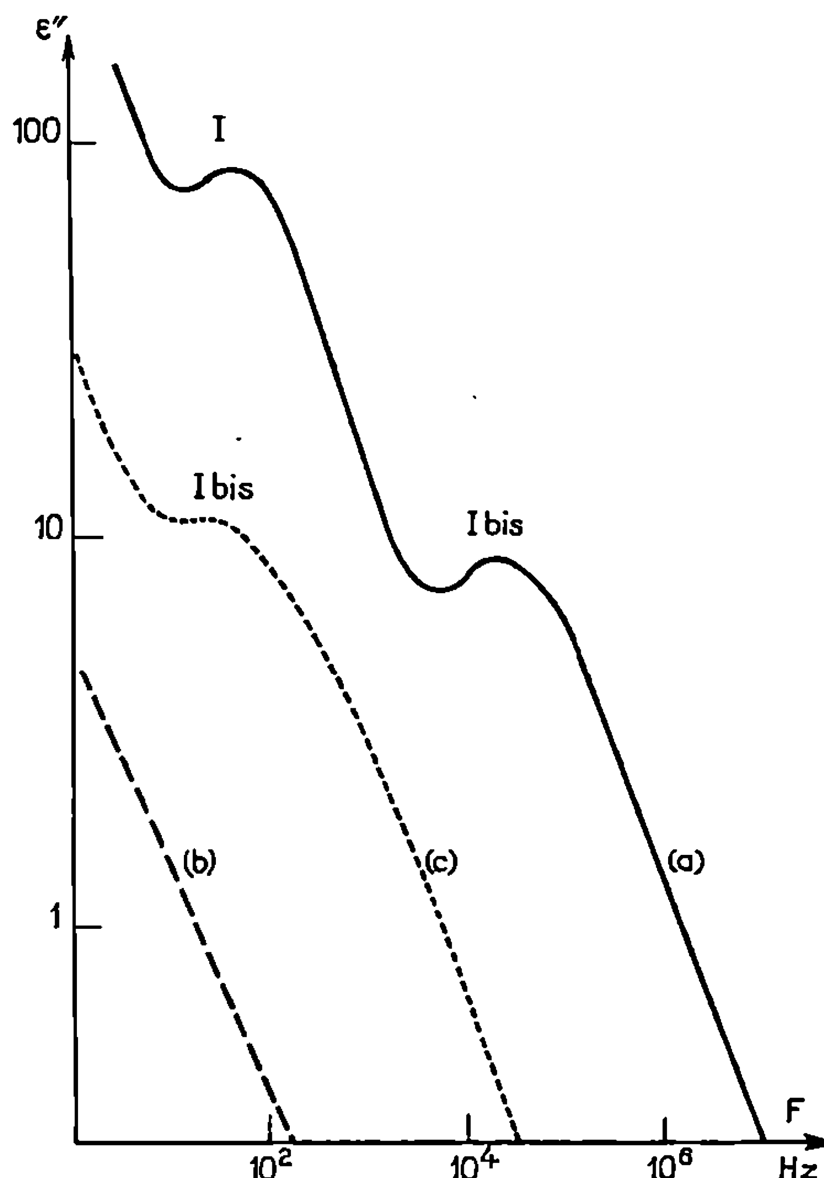


Fig. 4.

Fig. 3. — Zéolithe 13 X saturée d'eau. Spectres $\varepsilon'' = \varphi(F)$ à T = 25°C. Courbe *a* : granules dans huile de paraffine. Courbe *b* : granules dans résine.

Fig. 4. — Zéolithe au baryum. Spectres $\varepsilon'' = \varphi(F)$. Courbe *a* : échantillon avec 1 % d'eau superficielle à T = 25°C. Courbes *b* et *c* : échantillons sans eau superficielle respectivement à T = 25 et 90°C.

critique du domaine (rapport 10^5). Au niveau des granules, un processus analogue doit gouverner le mécanisme I situé à des fréquences encore plus basses, ce qui ne permet pas une étude commode en fonction de l'hydratation. On ne l'observe que sur les échantillons saturés d'eau.

— L'expérience suivante est venue corroborer l'hypothèse de la conductivité superficielle. Lorsque l'on échange des cations Na^+ de la zéolithe 4 A par des Ba^{++}, on détruit sa structure [([7]), ([8])], ce que l'on a vérifié au moyen de clichés de diffraction de rayons X ([9]). La zéolithe obtenue perd toute capacité d'adsorption interne, mais peut encore fixer environ 1 % d'eau à sa surface externe. Encore faut-il préciser que cette eau est fort

peu liée et peut être éliminée par une légère élévation de température. Sur la figure 4, le spectre *a* est relatif à cette zéolithe avec 1 % d'eau superficielle. Il montre les domaines I et I *bis*; le domaine II, lié à l'existence des alvéoles, a disparu. La courbe *b* représente le spectre du même échantillon après chauffage sous vide pour éliminer l'eau superficielle. Les domaines I et I *bis* sont rejetés aux très basses fréquences. Il faut porter l'échantillon à 90°C pour observer à nouveau le domaine I *bis* (courbe *c*).

A partir de ces résultats, il est possible de préciser la nature des conductivités superficielles responsables de la polarisation aux basses fréquences des zéolithes. Pour cela, l'expérience effectuée avec la zéolithe au baryum est significative : elle montre que les domaines I et I *bis* demeurent même après l'élimination des molécules d'eau superficielles. Par contre, pour les mélanges sable et eau, le domaine n'existe plus en l'absence d'eau ([10]). Dans le cas des zéolithes, parmi les cations nécessaires à la neutralité électrique du réseau ([2]), ceux situés à la surface externe des cristaux ou des granules semblent être à l'origine des mécanismes I et I *bis* observés aussi bien en l'absence qu'en présence d'eau superficielle.

A notre avis, un même processus est alors responsable des domaines I, I *bis* et II observés sur les spectres des zéolithes : migration des cations sur des sites superficiels. Cette migration peut exister au niveau de la surface des granules (domaine I), de la surface des cristaux (domaine I *bis*) et des parois alvéolaires (domaine II). Les molécules d'eau adsorbées, en diminuant la profondeur des puits de potentiel des sites, facilitent le passage des cations d'un site à l'autre. En fonction de l'hydratation, les fréquences critiques doivent augmenter, ce qui est vérifié par l'expérience ([4]). L'interprétation des trois mécanismes I, I *bis* et II peut donc se faire à l'aide d'un même modèle tel que celui proposé par Wacrenier pour expliquer le domaine II ([1]).

(*) Séance du 22 juin 1970.

([1]) J. M. Wacrenier, *Thèse Doctorat 3e cycle*, Lille, 1968.
([2]) P. A. Howell, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 737-741.
([3]) J. M. Wacrenier, J. Fontaine, A. Chapoton et A. Lebrun, *Rev. gén. Électr.*, 76, n° 4, 1967, p. 719-725.
([4]) A. Chapoton, *Thèse Doctorat 3e cycle*, Lille, 1966.
([5]) G. Ravalitera, *D. E. A. Électronique*, Lille, 1969.
([6]) J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner et W. Keith Hall, *J. Phys. Chem.*, 69, n° 6, 1965, p. 2117-2126.
([7]) C. K. Hersh, *Molecular Sieves*, Reinhold Publish. Corp., New York, 1961.
([8]) G. Jecko, *Cent. Doc. Siderurg.*, 25, n° 1, 1968, p. 269-279.
([9]) MM. Vandorpe et Choquet nous ont apporté leur collaboration.
([10]) M. Descarpentries, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Lille, 1966.

(*Laboratoire de Spectrométrie des Solides,*
Faculté des Sciences de Lille,
B. P. n° 36, Bât. P 3,
59-*Lille, Nord.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Nouvelle méthode d'étude de l'effet magnétoélectrique en solutions aqueuses.* Note (*) de M. ALAIN OLIVIER, transmise par M. Georges Champetier.

On décrit une méthode qui permet de mettre en évidence la complexité du phénomène magnétoélectrique, on présente ses possibilités et on discute les premiers résultats.

L'effet magnétoélectrique en solutions, obtenu avec une induction magnétique et un courant d'électrolyse continus, a été étudié en mesurant exclusivement une différence de potentiel entre deux sondes, aussi identiques que possible, en cuivre (1), platine [(2), (3)], calomel [(4), (5)], carbone (6) ou argent (7) suivant les auteurs. L'ordre de grandeur des résultats est concordant pour des conditions expérimentales comparables. Pour expliquer l'importance de la tension obtenue, Evseev (1) introduit un terme de concentration; d'autres auteurs tiennent compte d'une énergie d'activation de conductibilité [(2), (4), (5), (8)]. Pagès (4) retrouve un terme de concentration et un terme électrique à l'issue de son travail théorique. Ces interprétations, voisines, restent au premier ordre et ne traduisent pas complètement la complexité du phénomène magnétoélectrique.

Les méthodes visuelles la mettent clairement en évidence [(9) à (11)]. Il nous a été possible d'observer et de filmer plusieurs manifestations de cet effet magnétoélectrique : variation de concentration, déformation des lignes de courant déjà observée par Euler (6), mouvement hydrodynamique évoqué notamment par Gak (12) à propos des caractéristiques courant-tension. Nous pensons donc que la mesure d'un seul paramètre, la différence de potentiel entre les sondes, est insuffisante pour rendre compte avec précision du phénomène global.

Il nous a paru intéressant de modifier légèrement les cellules utilisées par l'introduction de deux capillaires au voisinage immédiat des deux sondes de mesures. Cette méthode présente plusieurs avantages :

— Nous suivons l'évolution de la tension magnétoélectrique aux bornes des sondes comme dans l'étude classique. Son enregistrement permet de vérifier qu'elle n'est pas sensiblement perturbée par cette modification si l'écoulement est lent (quelques gouttes par minute).

— Le liquide recueilli par l'intermédiaire des capillaires A et B peut être analysé. Nous obtenons ainsi les concentrations des différents ions au voisinage des sondes, ce qui s'avère très précieux.

— L'étude comparative du débit des deux capillaires permet, d'autre part, d'estimer l'ordre de grandeur de la pression, de la charge électrique des gouttes, etc.

Grâce à ces données, nous avons la possibilité de suivre l'évolution de l'effet magnétoélectrique et de comparer les résultats obtenus à l'étude théorique semi-quantitative du régime transitoire donnée par Pagès ([4]).

Premiers résultats obtenus à l'aide du dispositif (schéma 1) :

— Le temps de formation des gouttes est constant et l'écoulement régulier en l'absence de tout champ.

— En l'absence de courant et d'induction, la figure 1 représentant le temps de formation de 50 gouttes en fonction de la hauteur de la colonne liquide ne traduit pas de phénomène de résonance en première approximation.

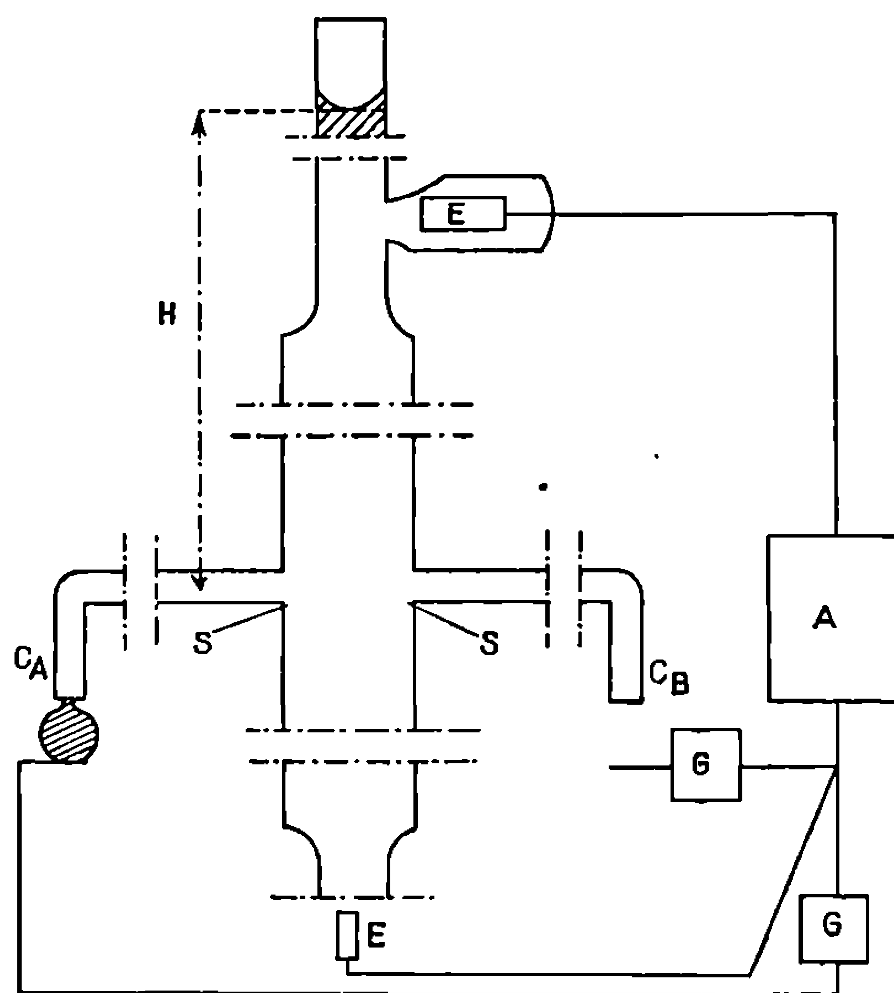


Schéma 1.

A : alimentation stabilisée; G : galvanomètre; E : électrode de platine; S : sonde de platine; C_A-C_B : capillaire.

— Le temps de formation des gouttes ne varie pas, qu'il existe ou non un courant d'électrolyse; il varie notablement lorsque l'induction magnétique est établie.

— La masse des gouttes diffère en présence des deux champs.

— Partant d'un état d'équilibre de la tension, de la concentration et du temps de formation des gouttes, nous établissons une première fois l'induction magnétique. Les nouveaux états d'équilibre sont longs à atteindre. Par exemple, comme le montre la figure 2, le temps de formation des gouttes ne se stabilise qu'après quelques heures. Lorsque nous effectuons les inversions suivantes de l'induction magnétique, les équilibres sont obtenus beaucoup plus rapidement (quelques minutes). Ces constatations sont en accord avec les résultats donnés par les méthodes classiques où il est nécessaire de prétraiter la solution étudiée, afin d'aboutir

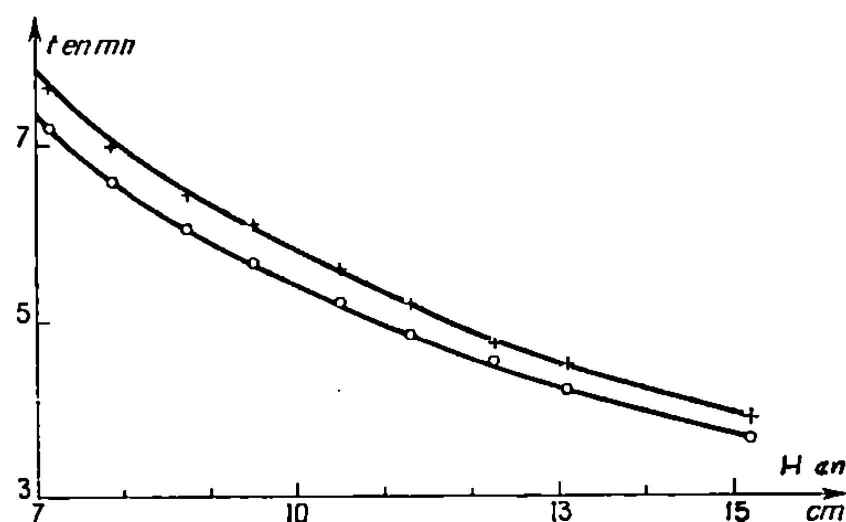


Fig. 1. — Temps de formation de 50 gouttes en fonction de H.
HCl, pH 1,05.
× Pour l'un des capillaires.

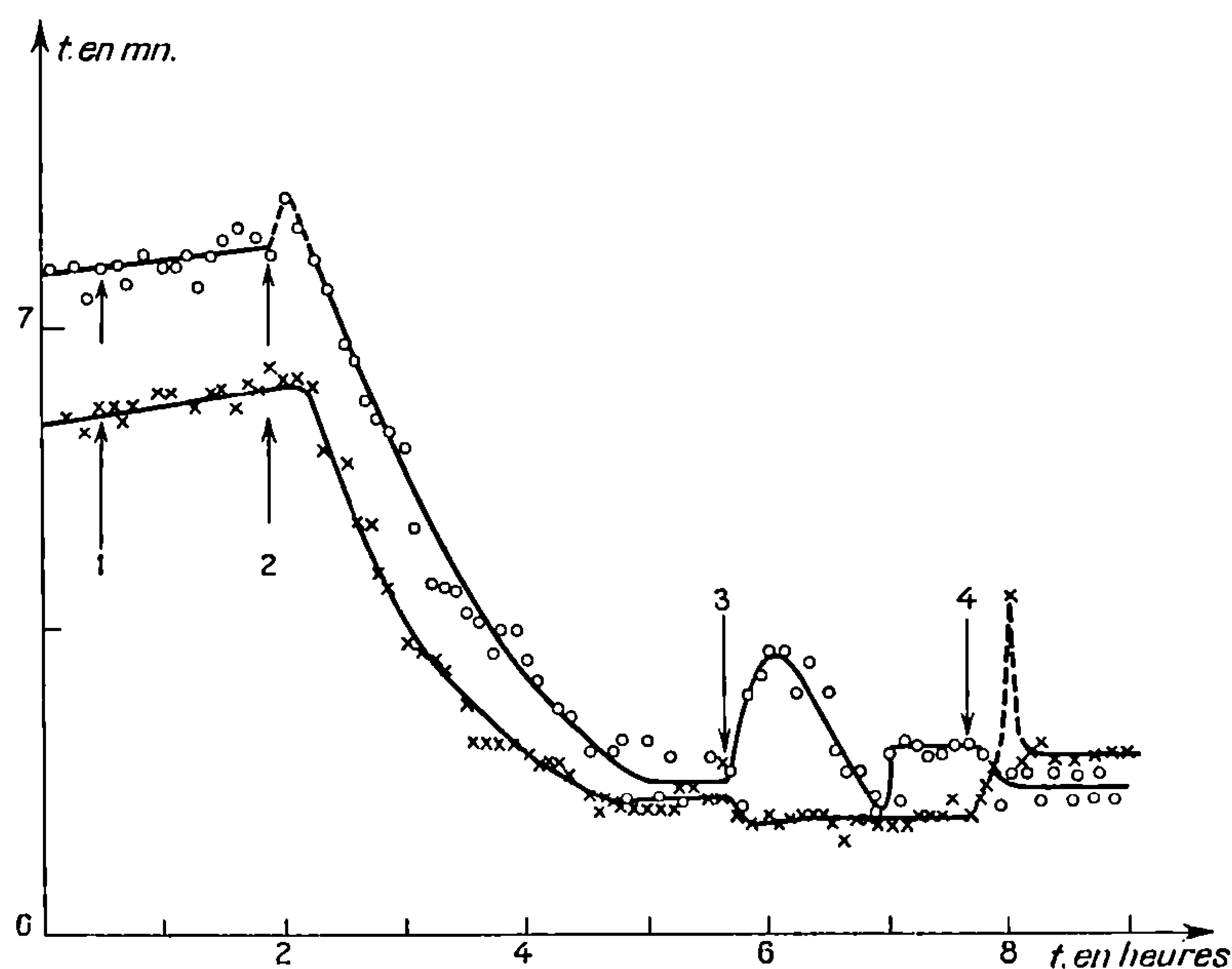


Fig. 2. — Temps de formation
de 50 gouttes en fonction de la durée de l'expérience.
NaCl N/10 ($i = 1$ m A et B = 1 T).

1 : établissement du courant;
2 : établissement de l'induction;
3 : inversion de l'induction;
4 : inversion du courant.

rapidement à des effets reproductibles. Dans la méthode exposée, l'évolution vers le nouvel état d'équilibre semble légèrement ralentie par l'écoulement du liquide.

— Par ailleurs, le dispositif de comptage, pour chaque capillaire, traduit la chute des gouttes par un courant détecté à l'aide d'un galvanomètre. L'amplitude de ce courant varie très rapidement, dès la première goutte qui s'écoule après l'établissement ou la modification de la valeur de l'in-

duction magnétique, lorsque la cellule est soumise à un courant d'électrolyse. Elle croît d'un côté et décroît de l'autre. Elle est fonction de plusieurs facteurs dont nous n'avons pas exactement déterminé les influences respectives : résistance, forme, charge, tension superficielle, etc.

Cependant, dès maintenant, nous pouvons différencier plusieurs temps de réponse : une réponse lente sur les variations de concentration, de tension et de temps de formation des gouttes, une réponse rapide sur l'amplitude.

Cette nouvelle méthode d'investigation appliquée jusqu'à présent à HCl, CH_3CO_2H, NaCl et $KMnO_4$ de 0,1 à 0,01 mole/l nous apporte de nombreux renseignements supplémentaires dont certains sont utilisables directement. Ils permettent d'envisager une explication plus précise pour nombre de résultats difficiles à interpréter jusqu'alors. Nous ferons une première discussion en collaboration avec A. Preud'homme des variations de concentration obtenues. Puis nous essayerons d'atteindre la cinétique de l'effet magnétoélectrique en utilisant, d'une part les variations de concentration, d'autre part les variations du débit et de la nature des gouttes.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

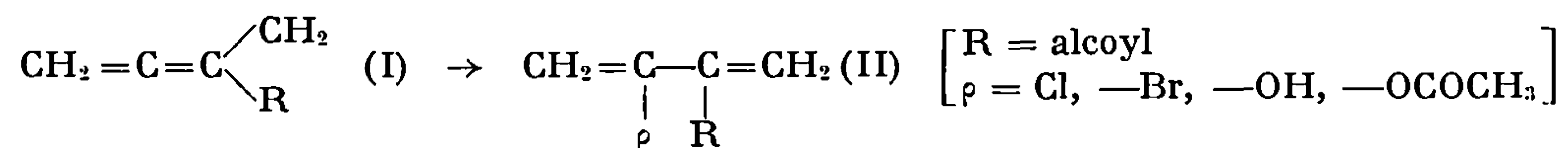
(1) A. M. Evseev, *Zh. Fiz. Khim.*, 36, 1962, p. 1610.
(2) D. Laforgue-Kantzer, *Electrochim. Acta*, 4, 1961, XII; *J. Phys.*, 25, 1964, p. 840; *Elecirochim. Acta*, 10, 1965, p. 585 et travaux de ses collaborateurs, Reims et Lyon.
(3) A. Olivier, C. Nicollin et D. Laforgue-Kantzer, *Ann. Univ. Reims et A.R.E.R.S.*, 6, 1968, p. 14.
(4) J. Pagès-Nelson, *Thèse*, Paris, 1969.
(5) P. Mergault et J. Pagès-Nelson, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4656 et 269, série C, 1969, p. 12.
(6) J. Euler, *Elektrotechn. Z.*, 12, 1960, p. 537.
(7) A. Poupon, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1333.
(8) K. Tran-Cong, *Thèse de 3e cycle*, Lyon, 1969.
(9) A. Olivier et C. Nicollin, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 733.
(10) C. Nicollin, A. Olivier et D. Guérin-Ouler, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 772.
(11) D. Guérin-Ouler, C. Nicollin et A. Olivier, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1500.
(12) E. Z. Gak, *Elektrokim*, 3, 1967, p. 263.

(*Laboratoire d'Électrochimie,*
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse, 51-*Reims*,
Marne.)

PHOTOCHIMIE. — *Transposition photochimique de composés α-alléniques.* Note (*) de MM. **Jacques Raffi** et **Clément Troyanowsky**, présentée par M. Georges Champetier.

Par irradiation ultraviolette, les composés α-alléniques se transposent photochimiquement en diènes conjugués. La cinétique du phénomène est complexe et montre une inhibition du phénomène par le produit de la transposition, et aussi, aux concentrations élevées, par le composé allénique lui-même.

Les composés alléniques (I) se transposent en diènes conjugués (II)



sous l'action d'agents divers : catalyseurs, chauffage, irradiation, comme E. Michel et l'un de nous l'ont déjà montré [(1), (2)].

Nous avons étudié les caractères de cette transposition obtenue par irradiation dans l'ultraviolet ($R = C_2H_5$—, ρ = —Cl, —Br, —OH), la photolyse de composés alléniques n'ayant, jusqu'ici, donné lieu qu'à un petit nombre de travaux, qui ont porté sur des hydrocarbures [(3), (4)], mais non sur des corps qui possèdent une autre fonction que l'enchaînement allénique.

La photolyse se produit aux longueurs d'onde inférieures à 2 500 Å, tous les alléniques étudiés présentant une absorption qui commence vers 2 300 Å et se poursuit en dessous de 2 000 Å (tableau A). Elle conduit uniquement au diène conjugué (II) et à ses produits de polymérisation.

La transposition observée est bien de caractère photochimique. En effet, la transposition (I) → (II) sous l'action de la chaleur présente un coefficient de température très élevé (1), alors qu'on observe ici un coefficient de température pratiquement égal à 1 pour des températures extrêmes de travail de + 32°C et — 10°C (tableau B). Elle est irréversible, comme la transposition thermique, et l'on vérifie que l'irradiation du diène (II) ne donne pas naissance à (I). On relève également d'autres analogies avec la transposition thermique :

— transposition plus rapide, dans des conditions identiques, pour un bromure que pour un chlorure. Le squelette de la molécule étant le même, l'étape lente de la cinétique doit donc être la rupture de la liaison C—X (tableau C);

— allure complexe de la cinétique, rapide au début et qui ralentit ensuite très sensiblement;

— inhibition de la transposition par le diène (II) formé dans la réaction. On le vérifie, en particulier, en comparant la cinétique de photolyse de solutions renfermant initialement la même quantité de (I) et des quantités variables de (II) (tableau D).

Cette inhibition se manifeste également si on ajoute à la solution initiale, au lieu du bromure ou du chlorure (II) formé par la transposition, un hydrocarbure diénique conjugué ayant même squelette. Par addition de di-*n*.butyl-2.3 butadiène-1.3, l'effet observé est moins important que par addition de (II), mais son ordre de grandeur est comparable. Enfin, aux fortes concentrations d'halogénures alléniques (ρ = Cl, Br), l'allénique lui-même joue un rôle inhibiteur.

Si l'on compare, en fonction de la concentration initiale du composé allénique (I), les taux de photolyse et les quantités photolysées, on voit, pour un temps d'irradiation donné, que les taux de transposition décroissent quand la concentration initiale de (I) augmente. En revanche, les quantités de produit transposé augmentent avec cette concentration et passent par un maximum. Ceci traduit l'effet inhibiteur de (I) aux fortes concentrations (tableau E), et peut-être aussi le fait que l'on se trouve dans des conditions d'absorption totale, ce qui n'est pas le cas aux concentrations moindres.

On peut également observer l'isomérisation photochimique de l'alcool (I) [le produit formé étant alors l'éthyl-2 butène-1 one-3, dont le diène (II) est la forme énolique]. Cette isomérisation semble ne se manifester que pour des concentrations très faibles ($0{,}4 . 10^{-3}$ M). A des concentrations comparables à celles utilisées pour les halogénures (0,4 M), le taux de transposition est nul ou négligeable.

Partie expérimentale. — On opère en solution dans le pentane, le plus souvent au reflux (32°C). Les températures plus basses (0°C, — 10°C) sont obtenues par circulation, autour de la cellule de photolyse, d'une solution réfrigérante thermostatée.

On fait barboter en permanence, dans la solution, de l'azote sec saturé de pentane. On maintient ainsi le volume constant, en se protégeant des traces d'eau qui modifient la cinétique. De plus, le brassage réalisé assure le renouvellement de la solution dans la zone irradiée, même si l'on est dans des conditions d'absorption totale.

Les irradiations sont faites au moyen d'une lampe à vapeur de mercure à très haute pression (« Philips » SP 500), sans filtrage du rayonnement. On a vérifié, par interposition de filtres interférentiels, que les longueurs d'onde supérieures à 2 500 Å ne provoquent aucune photolyse.

Les variations de concentration sont suivies par spectrométrie infrarouge (solutions concentrées) ou ultraviolette (solutions diluées), la chromatographie gazeuse posant des problèmes d'isomérisations additionnelles sur les colonnes ([2]).

TABLEAU A.

Spectres ultraviolets de (I).

Tous les produits présentent un maximum d'absorption à 2 025 Å, et un épaulement plus ou moins marqué entre 2150 et 2 275 Å.

ρ.	$\varepsilon_{2025\,Å}$.	Forme de l'épaulement.	ε_{moyen}.
Cl	195 000	Assez marqué vers 2 225 Å	55 000
Br	83 500	Bien marqué vers 2 275 Å	46 000
OH	875	Très faible vers 2 200 Å	$\simeq$60
CH_3COO	450	A peine visible à 2 150 Å	$\simeq$40

TABLEAU B.

Influence de la température.

		Durée d'irradiation (h).					
		0,5.	1.	1,5.	2.	2,5.	3.
Bromure (I) transformé (%)	T = + 32°C.....	26	45	58	67_5	73	76_5
	T = — 10°C.....	21	37	50	58_5	64	67_5

TABLEAU C.

Photolyse du chlorure et du bromure (I) (C = 0,4 M).

	Durée d'irradiation (h)......	1.	2.	3.	...	10.
Allénique transformé (%)	ρ = Cl..........	8	13	17	...	28
	ρ = Br..........	45	67_5	76_5	...	

TABLEAU D.

Effet inhibiteur du diène conjugué (II).

	Bromure allénique (I) transformé (%).		
Durée d'irradiation (h).	Solution 1.	Solution 2.	Solution 3.
0,5..................	26	16	11_5
1....................	45	29	19
1,5..................	59	39	25
2....................	67_5	46_5	31_5

Solution 1 : Bromure allénique (I), 0,427 M; Diène (II), quelques mM.
» 2 : » » , 0,427 M; » , 0,107 M.
» 3 : » » , 0,427 M; » , 0,214 M.

TABLEAU E.

Influence de la concentration (ρ = Cl).

		Taux de (I) transformé (%).				Quantité de (I) transformé (mM).			
(ρ = Cl) C_0 (moles).....		0,16.	0,4.	1,6.	3,2.	0,16.	0,4.	1,6.	3,2.
Durée d'irradiation (h)	2.........	14_5	13	3_5	1	26	57	58	38_5
	4.........	22_5	20_5	5_5	2	40	90	85	67
(ρ = Br) C_0 (moles).....		0,20.	0,4.	1,6.	3,2.	0,20.	0,4.	1,6.	3,2.
Durée d'irradiation	1.........	59	44	10	2	122_5	191	155	85
	2.........	75_5	66	15	4	156	288	250	140

Ces résultats ne permettent pas encore de préciser la nature du processus primaire, et il faut noter le problème que pose l'allure des spectres ultraviolets. Ils présentent tous un maximum à 2 025 Å, qu'il est logique d'attribuer au système allénique : il reste cependant que les coefficients d'extinction, pour ce pic, varient dans le rapport de 1 à 200 avec la nature du substituant ρ. Les données acquises montrent en tous cas que la transposi-

tion (I) → (II), qu'elle soit photochimique ou thermique, est compatible avec un mécanisme, vraisemblablement radicalaire, dont la rupture de la liaison C—ρ est l'étape lente.

(*) Séance du 17 août 1970.

(1) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 555.

(2) E. MICHEL, *Thèse*, Paris, 1970.

(3) R. D. DOEPKER, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 4037-4042; R. D. DOEPKER et K. L. HILL, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 1313-1319.

(4) H. R. WARD et E. KARAFIATH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2193; H. R. WARD et E. KARAFIATH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 522.

(*École supérieure
de Physique et Chimie,
Laboratoire de Chimie physique,
10, rue Vauquelin,
75-Paris, 5e.*)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Critère de plasticité et loi de déformation de l'acier doux* (1). Note (*) de MM. **Jacques Gouzou** et **Adrien Magnée**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les deux relations de base utilisées pour décrire le comportement plastique d'un acier :
— le critère de plasticité de Maxwell-von Mises,
— la loi de déformation de Lévy-von Mises,
sont discutées à la lumière du modèle thermodynamique proposé par Eyring. La discussion montre que le critère de Maxwell-von Mises découle directement de ce modèle thermodynamique, et elle permet d'établir de nouvelles relations qui remplacent la loi de Lévy-von Mises, et qui conduisent à des résultats plus proches des résultats expérimentaux.

Il faut deux relations pour décrire le comportement plastique d'un matériau soumis à un état de contraintes quelconque défini par les contraintes principales ($\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \sigma_3$) :

— le critère de plasticité, qui définit le niveau de contraintes où la déformation plastique apparaît; le critère de Maxwell-von Mises, qui se traduit par l'équation

$$(1)\qquad (\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 = 2R_e^2,$$

où R_e désigne la limite élastique en traction pure, correspond sensiblement à la réalité pour l'acier;

— la loi de déformation, qui relie les déformations plastiques aux contraintes principales. Une loi souvent employée est celle de Lévy-von Mises, qui exprime que les glissements plastiques $\Delta\gamma_{12}$, $\Delta\gamma_{23}$, $\Delta\gamma_{31}$ suivant les plans à 45° des directions principales, sont proportionnels aux contraintes tangentielles τ_{12}, τ_{23}, τ_{31} dans ces plans :

$$(2)\qquad \frac{\Delta\gamma_{12}}{\tau_{12}} = \frac{\Delta\gamma_{23}}{\tau_{23}} = \frac{\Delta\gamma_{31}}{\tau_{31}}.$$

On sait que l'allure des contraintes et des déformations peut se définir par deux paramètres sans dimension μ et ν introduits par Lode (2);

$$(3)\qquad \begin{cases} \mu = \dfrac{2\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_3}{\sigma_1 - \sigma_3}, \\ \nu = \dfrac{2\Delta\varepsilon_2 - \Delta\varepsilon_1 - \Delta\varepsilon_3}{\Delta\varepsilon_1 - \Delta\varepsilon_3} \end{cases}$$

d'autre part l'utilisation de la relation de Lévy-von Mises entraîne l'égalité $\mu = \nu$. Cette dernière égalité ne se vérifie pas expérimentalement [(2), (3)]; certains ont attribué ce fait à l'anisotropie du matériau [(4), (5)].

Si la déformation plastique est due à un déplacement de dislocations activé thermiquement, la vitesse de cisaillement plastique $\dot{\gamma}$ s'exprime par une relation du type proposé par Eyring ([6]) :

$$\dot{\gamma} = 2\,A \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{V\tau}{kT}\right), \tag{4}$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, τ la contrainte tangentielle appliquée à la dislocation, V le volume d'activation et W l'énergie d'activation du phénomène; en d'autres termes W représente l'énergie à fournir pour sortir la dislocation du puits de potentiel où elle se trouve, au zéro absolu et en l'absence de toute contrainte et A est une constante qui englobe différents facteurs structuraux.

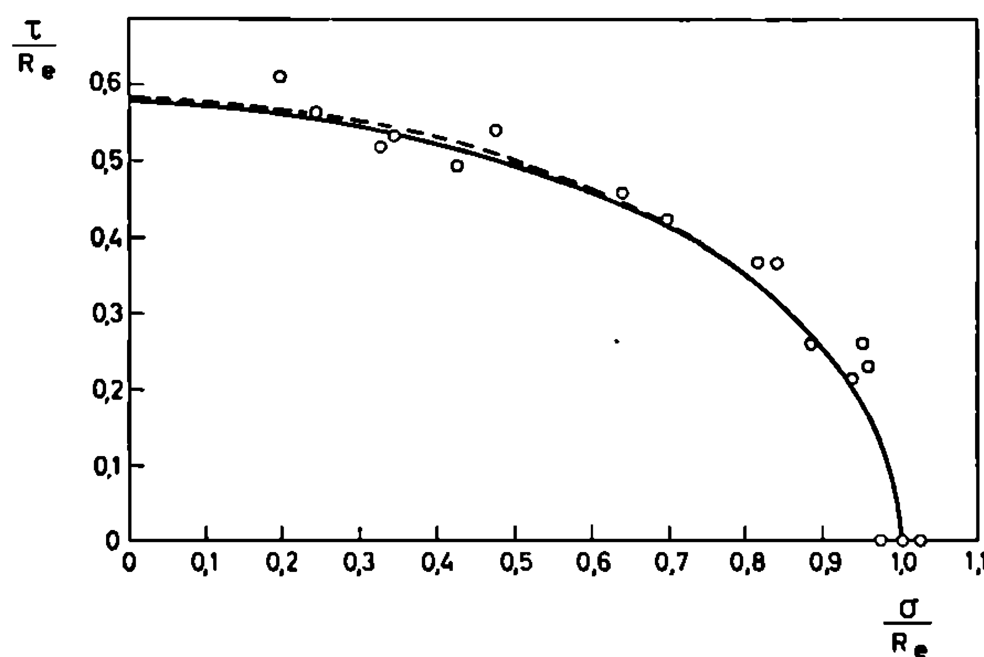


Fig. 1.

O Détermination expérimentale du seuil de plasticité d'un acier doux à la température ambiante.

----- Critère de Maxwell-von Mises; ——— Loi calculée à partir de la relation (5).

Le modèle thermodynamique caractérisé par cette relation a été utilisé par Bauwens ([7]) pour étudier la plasticité des hauts polymères. C'est un modèle établi dans le cas d'un glissement simple.

Nous l'appliquons ici à un système de contraintes quelconques, en admettant que la déformation plastique résulte d'une simple superposition de glissements dans les plans à 45° des contraintes principales, la vitesse de cisaillement plastique étant fonction de la contrainte tangentielle dans chacun de ces plans, par l'intermédiaire de la relation (4). En d'autres termes, nous faisons l'hypothèse que les différents glissements γ_{12}, γ_{23}, γ_{31} sont activés thermiquement, qu'ils obéissent tous à une relation unique, et que chacun d'eux est totalement indépendant des contraintes existant dans les autres plans.

Avec cette hypothèse, la plus grande vitesse de déformation se situe suivant la plus grande contrainte principale, et s'écrit :

$$\dot{\varepsilon}_1 = 2\,A \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)\left[\operatorname{sh}\frac{V(\sigma_1-\sigma_3)}{2kT} + \operatorname{sh}\frac{V(\sigma_1-\sigma_2)}{2kT}\right]. \tag{5}$$

Les deux autres vitesses de déformation $\dot{\varepsilon}_2$ et $\dot{\varepsilon}_3$ sont définies par deux expressions analogues. Pour établir le critère de plasticité correspondant à cette hypothèse, il est nécessaire de définir la limite élastique dans un état de contraintes quelconque. Nous admettons que cette limite élastique correspond au niveau de contraintes pour lequel la vitesse de déformation suivant la plus grande contrainte principale atteint et dépasse un certain seuil critique, ce seuil étant évidemment le même pour tous les états de contraintes qu'on désire comparer.

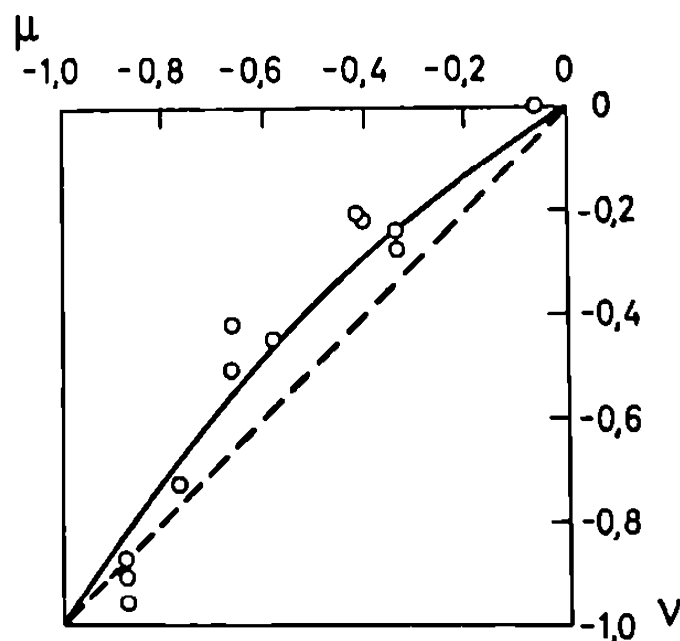


Fig. 2.

○ Détermination expérimentale de la loi de déformation d'un acier doux à la température ambiante.
----- Loi de déformation de Lévy-von Mises.
——— Loi calculée à partir de la relation (5).

En admettant un volume d'activation de 10 b^3 [8], une énergie d'activation de 0,55 eV [9], et en admettant d'autre part que :

— la densité en dislocations vaut 10^9 cm/cm³,

— leur fréquence de vibration vaut $1{,}8.10^{10}$ s^{-1},

— la limite élastique correspond à une vitesse de déformation de 2.10^{-4} s^{-1},

la relation (5) permet de calculer la limite élastique correspondant à un état de contraintes quelconque. Ce calcul a été fait pour les sollicitations comprises entre la traction monoaxée et le cisaillement pur. La loi théorique résultant de la relation (5) est représentée à la figure 1 ; on constatera une quasi similitude avec la loi de Maxwell-von Mises. Ces faits sont en concordance avec les résultats expérimentaux relevés au cours d'essais de traction-torsion exécutés à la température ambiante.

Si un état de contraintes quelconque agit pendant un intervalle de temps déterminé, les cisaillements plastiques seront proportionnels aux vitesses de déformation $\dot{\gamma}_{12}$, $\dot{\gamma}_{23}$, $\dot{\gamma}_{31}$ dans les plans à 45° des contraintes principales. Il est donc possible de calculer les déformations plastiques

associées à cet état de contraintes, en partant des mêmes valeurs numériques que ci-dessus. La loi théorique ainsi obtenue est représentée à la figure 2, dans un système de coordonnées utilisant les variables de Lode; y sont également représentés la droite $\nu = \mu$ correspondant à la relation de Lévy-von Mises ainsi qu'un ensemble de points expérimentaux relevés au cours d'essais de traction-torsion exécutés à la température ambiante. La courbe calculée à partir de la relation (5) donne une bonne explication des résultats expérimentaux.

Nous pouvons donc conclure que le critère de Maxwell-von Mises découle directement du modèle thermodynamique proposé par Eyring et que l'utilisation de ce modèle conduit à une loi de déformation plastique plus proche des résultats expérimentaux que la loi de Lévy-von Mises.

(*) Séance du 29 juin 1970.
(1) Recherches exécutées sous les auspices de l'I.R.S.I.A.

(2) W. LODE, *Z. Physik*, 36, 1926, p. 913.
(3) G. I. TAYLOR et H. QUINNEY, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 230 A, 1931, p. 323.
(4) T. C. HSU, *J. Strain Analysis*, 1, 1966, p. 204.
(5) W. SAUTTER, A. KOCHENDÖRFER et U. DEHLINGER, *Z. Metallkunde*, 44, 1953, p. 442.
(6) T. REE et H. EYRING, *Rheology, Theory and Application*, III, Academic Press, New York, 1958, p. 83-144.
(7) J. C. BAUWENS, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 65, 1968, p. 355.
(8) H. CONRAD, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 147.
(9) H. CONRAD et S. FREDERICK, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 1013.

(Centre National de Recherches métallurgiques,
Abbaye du Val-Benoit,
Liège, Belgique.)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude sur monocristaux de certains gallo-aluminates de lanthanides de type pérovskite.* Note (*) de M. **Henry Brusset**, Mme **Hélène Gillier-Pandraud** et Mlle **Marie-Claude Saine**, présentée par M. Paul Bastien.

L'examen des cristaux obtenus par la méthode des fondants a mis en évidence la présence de deux types de macle caractéristiques du mode de déformation de la maille cubique idéale. L'étude du cristal Nd $(Al_{0,52}Ga_{0,48})O_3$ a permis d'expliquer l'une des surstructures.

Ce travail fait suite à l'étude de certains gallo-aluminates de lanthanides de type pérovskite et de type grenat que nous avons entreprise sur céramiques [1]. Nous nous proposons de décrire ici la synthèse à l'état cristallisé d'un certain nombre de gallo-aluminates de lanthane, praséodyme et néodyme.

Nous avons procédé suivant la méthode des fondants; le fondant utilisé était un mélange de PbO et PbF_2, dans la proportion massique 4/6. L'ensemble solvant-soluté, placé dans un creuset de platine, a été porté à une température moyenne de 1280°C maintenue durant des laps de temps variables et suivie d'un refroidissement de 20°C/h. Lorsque les oxydes de départ étaient mélangés dans les proportions requises pour l'obtention d'une phase pérovskite, T_2O_3-$(Ga_2O_3)_x$-$(Al_2O_3)_{1-x}$, le rapport solvant-soluté était de 1 : 8; lorsqu'ils étaient mélangés dans les proportions requises pour l'obtention d'une phase grenat, $3\,T_2O_3$-$5(Ga_2O_3)_x$-$5(Al_2O_3)_{1-x}$, ce rapport était 1 : 1,5.

Nous avons constaté avec le deuxième type de mélanges que nous obtenions simultanément des cristaux d'une phase pérovskite et des cristaux d'une phase grenat pour les fortes teneurs en gallium dans le mélange des oxydes de départ. L'estimation de la teneur en gallium des gallo-aluminates cristallisés de type pérovskite a été obtenue par enregistrement de diagrammes de poudre à partir de cristaux broyés et par comparaison de certains $d(hkl)$ avec les droites de Vegard correspondantes obtenues avec les céramiques [1]. Pour les phases de type pérovskite la teneur en ions Ga^{3+} dans le cristal diminue très fortement lorsque la teneur en Ga_2O_3 dans le mélange des oxydes initiaux décroît. Par ailleurs, une augmentation de la durée du palier de chauffage favorise la dissolution et ainsi la réaction de Al_2O_3, donc diminue la teneur en gallium dans le gallo-aluminate formé.

L'enregistrement de diagrammes de poudre à partir de cristaux de type pérovskite broyés a fait apparaître en premier lieu une pseudo-maille cubique, notée I, contenant une unité $T(Ga_xAl_{1-x})O_3$ de paramètre

TABLEAU.

Composés.	Paramètres moyens de la maille II multiple d'ordre 8.	Symétrie de la maille unité.	Paramètres vrais ou moyens de la pseudo-maille I.	Nature de la maille.
$LaGaO_3$ (forme de haute température).........	$a = 7,80$ Å	R	$a = 3,900$ Å ; $\alpha = 90°28'$	f. c.
$LaGaO_3$ (forme de basse température).........	7,80	P-M	$a = c = 3,887$ Å ; $b = 3,883$ Å ; $\beta = 90°12'$	s
$La(Ga_{0,15}Al_{0,85})O_3$......	7,60	R	$a = 3,802$ Å ; $\alpha = 90°15'$	f. c.
$Pr(Al_{0,55}Ga_{0,45})O_3$......	7,60	P-M	$a = c = 3,807$ Å ; $b = 3,804$ Å ; $\beta = 90°25'$	f. c.
$Pr(Al_{0,75}Ga_{0,15})O_3$......	7,55	R	$a = 3,770$ Å ; $\alpha = 90°25'$	f. c.
$NdAlO_3$...............	7,50	R	$a = 3,750$ Å ; $\alpha = 90°18'$	f. c.
$Nd(Al_{0,90}Ga_{0,10})O_3$......	7,55	R	$a = 3,756$ Å ; $\alpha = 90°15'$	s
$Nd(Al_{0,80}Ga_{0,20})O_3$......	7,55	R	$\bar{a} = 3,770$ Å	s
$Nd(Al_{0,52}Ga_{0,48})O_3$......	7,60	R	$\bar{a} = 3,795$ Å	s
$Nd(Al_{0,30}Ga_{0,70})O_3$......	7,60	R	$\bar{a} = 3,819$ Å	s

f. c. : maille à faces centrées; s : maille simple; R : rhomboédrique; P-M : pseudo-monoclinique; $\bar{a}$: paramètre moyen.

moyen voisin de 3,80 Å. Pour cette pseudo-maille, nous avons mis en évidence deux déformations par rapport à la maille cubique conduisant l'une à une symétrie pseudo-monoclinique et l'autre à une symétrie rhomboédrique. Les clichés obtenus à partir de monocristaux présentent une surstructure qui nous amène à doubler les paramètres suivant les trois axes et à définir une maille, notée II, multiple d'ordre 8 de la maille I. Par ailleurs, certains composés, à savoir $LaGaO_3$ forme haute température, $La(Ga_{0,15}Al_{0,85})O_3$, $Pr(Ga_{0,45}Al_{0,55})O_3$, $Pr(Ga_{0,15}Al_{0,75})O_3$ et $NdAlO_3$ présentent des lois d'extinction systématique prouvant que cette maille II est cubique à faces centrées (tableau). Les résultats concernant ces derniers composés sont tout à fait analogues à ceux que Geller a signalés ([2]) pour $NdAlO_3$.

Les cristaux de gallo-aluminates observés aux rayons X présentent une macle par pseudo-mériédrie réticulaire qui se traduit sur les diagrammes par des dédoublements de réflexions typiques des deux systèmes cristallins

orthorhombique pseudo-monoclinique et rhomboédrique auxquels peut appartenir la maille II vraie.

Comme nous l'avons déjà signalé, ces composés présentent des surstructures; elles sont de deux types. L'une se manifeste par des réflexions d'intensité très faible qui apparaissent seulement pour des angles de Bragg θ peu élevés. Ce fait prouve que l'apparition de cette surstructure est due à des déplacements d'atomes légers (O^{2-}, Al^{3+} et Ga^{3+}), à l'exclusion des atomes de terre rare. On rencontre le premier type de surstructure pour les cristaux de $LaGaO_3$ (forme basse température), $LaGaO_3$ (forme haute température), $La(Ga_{0,15}Al_{0,85})O_3$, $Pr(Ga_{0,45}Al_{0,55})O_3$, $Pr(Ga_{0,15}Al_{0,75})O_3$, $Nd(Ga_{0,10}Al_{0,00})O_3$.

L'autre type de surstructure se caractérise par le fait que les intensités des réflexions de surstructure sont aussi intenses que les réflexions principales lorsque l'angle de Bragg θ prend des valeurs élevées. Ceci ne peut être interprété que par des déplacements relativement importants des atomes lourds (Nd^{3+}) par rapport à leurs positions idéales de la structure pérovskite. Ce type de surstructure se rencontre uniquement dans la zone de concentrations $0,7 > x > 0,2$ du système binaire $Nd(Ga_xAl_{1-x})O_3$. Les trois phases étudiées par des techniques de monocristaux sont $Nd(Ga_{0,48}Al_{0,52})O_3$, $Nd(Ga_{0,20}Al_{0,80})O_3$ et $Nd(Ga_{0,70}Al_{0,30})O_3$.

Rappelons qu'en nous basant sur les réflexions des clichés de diffraction obtenus à l'aide des méthodes de Weissenberg et de précession avec la radiation MoK_α, nous avons été amenés à définir une maille cubique, notée II précédemment, de paramètre $a = 7,63 \pm 0,01$ Å, qui contient huit unités $Nd(Ga_{0,48}Al_{0,52})O_3$. L'angle α reste si voisin de 90° qu'il a été impossible d'en déterminer la valeur réelle. Les groupes spatiaux possibles sont :

$$C_3^4 \quad R\,3; \qquad D_3^7 \quad R\,32; \qquad C_{3v}^5 \quad R\,3m; \qquad D_{3d}^5 \quad R\,\bar{3}m.$$

Après mesure des intensités, nous avons procédé aux corrections de polarisation, de Lorentz et d'absorption. Les projections généralisées de la fonction de Patterson partiellement ponctualisées, calculées à partir des intensités *hk* 0 et *kh* 1 confirment la structure pérovskite et montrent que les atomes de néodyme et les atomes fictifs $(Ga_{0,48}Al_{0,52})$ s'écartent légèrement des positions idéales du réseau cubique, ce qui exclut le groupe spatial $R\,\bar{3}m$. Nous avons effectué des affinements, qui ont porté uniquement sur les coordonnées atomiques du néodyme dans différentes hypothèses de répartition totalement statistique ou partiellement ordonnée des ions Ga^{3+} et Al^{3+}, pour les deux groupes spatiaux R 32 et $R\,3m$.

Pour le groupe spatial $R\,3m$, une répartition statistique dans les sites 3 *b* et ordonnée dans les sites 1*a* (une position 1*a* étant occupée par un ion Al^{3+}, l'autre par un ion Ga^{3+}), le facteur de reliabilité R initialement égal à 0,32 s'est abaissé à la valeur 0,17. Du fait d'une plus grande convergence, nous concluons à la validité du groupe $R\,3m$ et à la répartition

des atomes donnée ci-dessus. Pour cette valeur de R, les coordonnées atomiques des atomes de néodyme oscillent autour des positions moyennes suivantes exprimées en fraction du bord de maille.

Nd^{3+} I	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000
Nd^{3+} II	0,523 ± 0,005	0,523 ± 0,005	0,523 ± 0,005
Nd^{3+} III	0,510 ± 0,004	0,510 ± 0,004	0,022 ± 0,005
Nd^{3+} IV	0,013 ± 0,005	0,013 ± 0,005	0,485 ± 0,005

On peut comparer le composé étudié avec les composés pérovskites de structure orthorhombique tels que $GdFeO_3$ (²), $YFeO_3$ (³), $LuFeO_3$ (⁴) et $NdGaO_3$ (⁵). Pour ces derniers, les atomes de lanthanide ont des déplacements très faibles par rapport aux positions idéales, ce qui les différencie du composé $Nd(Ga_{0,48}Al_{0,52})O_3$ où des déplacements atomiques, beaucoup plus importants, du néodyme expliquent principalement la surstructure, bien que la répartition des cations A^{3+} y contribue aussi.

(*) Séance du 27 juillet 1970.

(¹) H. Brusset, Mme Gillier-Pandraud et Mlle M.-Cl. Saine, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 7, 1969, p. 2244.

(²) S. Geller et V. G. Bala, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 1019.

(³) S. Geller, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 1236.

(⁴) P. Coppens et M. Eibschutz, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 524.

(⁵) M. Marezio, J. P. Bemerka et P. D. Dernier, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 300.

(⁶) H. Brusset, Mme Gillier-Pandraud et J.-L. Berdot, *Acta Cryst.*, 18, 1967, p. 17.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie systématique, 24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Nouveaux complexes de l'iridium* (III) *avec la pyrazine et la pyridazine.* Note (*) de M[lles] **Fernande Larèze** et **Liliane Sebagh**, transmise par M. Georges Champetier.

Réactions de la pyrazine en grand excès avec Na_3IrCl_6, donnant $NaIrPyr_2Cl_4$ *cis* et *trans*, et avec $K_2IrH_2OCl_5$, dans des conditions plus énergiques, formant $IrPyr_3Cl_3$ (isomère 1, 2, 6). Hydrolyse photochimique de $KIrPyd_2Cl_4$ *cis* et *trans*, donnant deux $IrPyd_2H_2OCl_3$ isomères. Les acides forts transforment $KIrPyd_2Cl_4$ *trans* en un pseudo-acide $Ir(PydH)PydCl_4$.

Quelques complexes de la pyrazine (diazine-1.4) et de l'iridium avaient été décrits antérieurement : $M_2IrPyrCl_5$, $MIrPyr_2Cl_4$, $(IrPyr_2Cl_3)_n$ et $IrPyr_3Cl_3$ ([1]); les isomères di- et tripyrazinés n'avaient pas été séparés. Nous parvenons à obtenir les deux isomères $NaIrPyr_2Cl_4$ en améliorant les conditions de leur préparation.

Par ailleurs, les dérivés analogues de la pyridazine (diazine-1.2) avaient été obtenus de façon plus complète, les isomères dipyridazinés et tripyridazinés ayant été séparés ([2]). Nous isolons deux produits d'hydrolyse dipyridazinés, $IrPyd_2H_2OCl_3$, et un acide dipyridaziné de structure particulière.

1. Complexes de la pyrazine. — 1° *Tétrachloro dipyrazine iridate* (III) *de sodium.* — Seuls les complexes de potassium et d'ammonium avaient été préparés ([1]), les tentatives de séparation des isomères ayant échoué. Cependant, les spectres infrarouges semblaient montrer la présence de ces isomères ([3]). Les solubilités de ceux-ci seraient donc très voisines.

La séparation est possible avec les sels de sodium, en utilisant un plus grand excès de pyrazine, spécialement purifiée par sublimation. On chauffe à 120° (au lieu de 130°) pendant 70 mn (au lieu de 90 mn) une partie de $Na_3IrCl_6.12\,H_2O$, 2 parties de pyrazine (au lieu de 1,5) et 3 parties d'eau. Le dérivé *trans*, qui précipite par refroidissement, est pur après plusieurs lavages à l'eau; Rdt 22 %. Poudre jaune d'aspect amorphe, très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol et la propanone.

trans-$NaIrPyr_2Cl_4.0,5\,H_2O$: calculé %, H_2O 1,76; C 18,26; H 1,72; Cl 26,95; Ir 36,53; N 10,64; Na 4,37; trouvé %, H_2O 1,72; C 18,07, 18,16; H 1,65, 1,81; Cl 26,63; Ir 35,90; N 10,65, 10,62; Na 4,12, 4,14.

Les eaux mères sont évaporées à sec dans le vide à la température ordinaire. Le *cis*-dipyraziné est débarrassé de NaCl et d'une poudre fine jaune clair très peu soluble (peut-être un peu d'isomère *trans*) par plusieurs lavages

avec agitation modérée (mettant en suspension l'impureté pulvérulente) et décantation. Rdt 50 %.

Poudre microcristalline jaune orangé, soluble dans l'eau, peu dans la propanone, insoluble dans l'éthanol.

cis-$NaIrPyr_2Cl_4.H_2O$: calculé %, H_2O 3,37; C 17,95; H 1,88; Cl 26,50; Ir 35,91; N 10,47; Na 4,30; trouvé %, H_2O 3,50; C 17,57, 17,78; H 1,64, 1,84; Cl 26,00; Ir 35,80; N 10,35, 10,47; Na 4,44.

Les spectres infrarouges (4) sont en accord avec les configurations ci-dessus.

2° *Trichlorotripyrazineiridium* (III). — La préparation de ce corps (1) est améliorée par l'emploi d'un grand excès de pyrazine, par une diminution de la durée de chauffage et par l'utilisation de $K_2IrH_2OCl_5$ (au lieu des deux isomères $KIrPyr_2Cl_4$).

On chauffe à 180° pendant 2 h, en tube scellé, une partie de $K_2IrH_2OCl_5$, 3 parties de pyrazine et 30 parties d'eau. La couleur du mélange réactionnel passe du rouge orangé au jaune clair. Rdt 90 %. Le rendement est moins bon si le chauffage est plus court; il se forme en plus une substance soluble, qui est en cours d'étude.

Corps bien cristallisé [le volume d'eau étant plus important que dans la préparation précédente (1)], insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éthanol, la propanone et le chloroforme.

$IrPyr_3Cl_3$: calculé %; C 26,75; H 2,24; Cl 19,74; Ir 35,67; N 15,60; trouvé %, C 26,82; H 2,02; Cl 19,84, 19,87; Ir 35,56; N 15,70.

D'autres préparations à partir de l'un ou l'autre des deux isomères $NaIrPyr_2Cl_4$ donnent uniquement le même corps, ce qui tend à montrer qu'il s'agit de l'isomère 1.2.6. Son spectre infrarouge est en accord avec cette structure [(3), (4)].

2. Complexes de la pyridazine. — 1° *Trichloroaquodipyridazineiridium* (III). — Deux isomères (sur les trois prévus) sont obtenus par hydrolyse photochimique des tétrachlorodipyridazineiridates de potassium, chacun de ceux-ci ne fournissant qu'un seul isomère. L'hydrolyse thermique (5) ne donne que des produits résineux.

a. Isomère *trans*. — Une solution aqueuse à 1 % de *trans*-$KIrPyd_2Cl_4$ (2) est irradiée pendant 5 h [lampes à incandescence, puissance totale : 3 kW (6)]. La solution, initialement jaune orangé, se décolore peu à peu et le produit se dépose; il est pur après plusieurs lavages à l'eau (Rdt 87 %).

Poudre microcristalline rose chair, insoluble dans l'eau, soluble dans les bases alcalines, avec régénération par les acides.

trans-$IrPyd_2H_2OCl_3$; calculé %, C 20,15; H 2,11; Cl 22,31; Ir 40,31; N 11,75; trouvé %, C 19,91; H 2,23; Cl 22,38; Ir 40,75; N 11,61.

b. Isomère *cis*. — L'hydrolyse est plus lente que la précédente, de sorte que l'irradiation prolongée altère le complexe aquo formé, si la solution est diluée. On irradie pendant 30 h une solution aqueuse à 5 % de *cis*-$KIrPyd_2Cl_4$ (²); une partie du produit précipite. Après évaporation sous vide, l'extrait sec est lavé plusieurs fois avec le minimum d'eau, pour éliminer le corps initial et KCl (jusqu'à ce qu'une prise d'essai, après calcination, ne présente plus de chlorure). On redissout, filtre un insoluble et laisse évaporer lentement à l'air. Rdt 30 %.

Petites aiguilles jaunes; soluble dans l'eau (moins que *cis*-$KIrPyd_2Cl_4$).

cis-$IrPyd_2H_2OCl_3.H_2O$: calculé %, C 19,42; H 2,45; Cl 21,50; Ir 38,84; N 11,32; trouvé %, C 19,07; H 2,50; Cl 21,55; Ir 38,90; N 11,73.

Le taux d'hydratation n'a pas été déterminé directement, car il y a décomposition partielle par chauffage (perte d'une partie de l'eau liée au métal).

2° trans-*Tétrachloropyridazinepyridaziniumiridate* (III). — Les solutions de *trans*-$KIrPyd_2Cl_4$, traitées par des acides (même faibles, comme l'acide acétique, ou même au contact des vapeurs de HCl), donnent un précipité rouge.

La même substance avait été obtenue antérieurement, comme produit secondaire de la réaction du chlorure de pyridazinium (²).

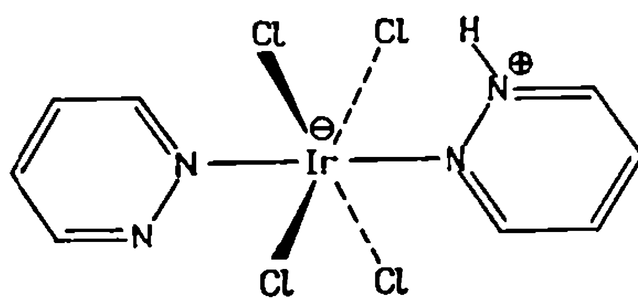
La préparation est réalisée par dissolution de *trans*-$KIrPyd_2Cl_4$ dans le minimum d'eau chaude et addition de HCl concentré. Le précipité rouge est lavé à l'eau par centrifugation (en vérifiant l'élimination de KCl). Rdt 80 %.

Ce complexe est aussi obtenu par chauffage au bain-marie, pendant 3 h, de *trans*-$IrPyd_2Cl_3H_2O$ avec HCl concentré.

Poudre microcristalline rouge vif, alors que le sel *trans*-$KIrPyd_2Cl_4$ est jaune rosé lorsqu'il est pulvérisé [rouge orangé, en gros cristaux (²)]; très peu soluble dans l'eau, l'éthanol et la propanone.

trans-$Ir(PydH)PydCl_4$: calculé %, C 19,40; H 1,83; Cl 28,64; Ir 38,81; N 11,32; trouvé %, C 19,27; H 2,05; Cl 28,71; Ir 38,70; N 11,33.

Dans le spectre infrarouge, on reconnaît les bandes du cation pyridazinium, ce qui indique la présence d'une liaison $H—N^+$, comme le représente la formule ci-dessous, avec le second ligand pyridazine intact.



Ce corps, qui est anhydre, est un pseudo-acide, car il se dissout à chaud dans la potasse M, en redonnant le sel *trans*-$KIrPyd_2Cl_4$. Sa structure est

donc assez nettement différente de celle de l'acide dipyridiné *trans*-$HIrPy_2Cl_4$ (7), qui est très soluble dans l'eau, qui possède d'ailleurs de l'eau de cristallisation, et dont la couleur rose ne change pas par salification.

(*) Séance du 20 juillet 1970.
(1) Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3420.
(2) Mlles F. Larèze et L. Sebagh, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 313.
(3) Mlle L. Sebagh et Mme J. Zarembowitch, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1974.
(4) Mme J. Zarembowitch et Mlle L. Sebagh, non publié.
(5) M. Delépine, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1373.
(6) M. Delépine et Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 822.
(7) M. Delépine, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 59, 1940, p. 486.

(*Laboratoire de Chimie organique des hormones, Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, 75-Paris, 5e* et *Laboratoire de Chimie physique, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence des différences structurales sur la déshydratation thermique des diverses variétés de l'oxalate de cobalt II dihydraté.* Note (*) de MM. **Fernand Fievet, Jean-Pierre Lagier, Henri Pezerat** et **Jean Dubernat**, présentée par M. Jean Wyart.

On étudie par thermogravimétrie, dans des conditions expérimentales visant à éliminer les phénomènes de transfert, la déshydratation des diverses variétés d'oxalate de cobalt II dihydraté. Les conclusions obtenues sur les mécanismes d'évolution sont en excellent accord avec celles résultant d'une étude cristallographique antérieure.

Des travaux précédents [(1), (2), (3)] ont montré que suivant leurs modes d'obtention les composés répondant à la formule de l'oxalate de cobalt II dihydraté présentent des structures différentes.

Deux variétés ordonnées tridimensionnellement ont été mises en évidence, toutes deux monocliniques de groupe spatial C $2/c$ pour la première, $P2_1/m$ pour la seconde. La première variété est isomorphe de la humboldtine (oxalate de fer II dihydraté naturel). Par ailleurs d'autres variétés peuvent être décrites à partir de la structure de type humboldtine affectée d'un taux de faute d'empilement α, variable en fonction des conditions de préparation. Les deux variétés ordonnées correspondent aux cas $\alpha = 0$ et $\alpha = 1$, et seront notées φ_0 et φ_1. On obtient assez facilement les composés où $\alpha \neq 0,5$ qui seront notés $\varphi_{0,5}$. Par des traitements appropriés [(2), (3)] modifiant très peu l'aspect extérieur des cristaux, on peut faire évoluer les composés $\varphi_{0,5}$ ou φ_1 vers le composé φ_0.

L'étude des diagrammes de rayons X des composés en cours d'évolution, par « guérison » des fautes, a révélé que le passage $\varphi_{0,5} \rightarrow \varphi_0$ se faisait par variation continue de α (présence d'une seule phase), alors que le passage $\varphi_1 \rightarrow \varphi_0$ s'effectue comme une véritable transition de phase.

Nous avons déjà signalé [(2), (3)] l'influence du facteur structural sur la déshydratation. A titre indicatif rappelons que dans des conditions identiques (70°C) un produit φ_1 se déshydrate sous vide primaire en 3 h, alors qu'il faut une trentaine d'heures au produit φ_0 issu de ce dernier. Le produit φ_0 apparaît toujours comme l'espèce la plus stable. Cette différence de comportement très marquée nous a amenés à étudier la déshydratation des produits en cours d'évolution dans le but de confirmer les modes de passage de $\varphi_{0,5}$ à φ_0 et de φ_1 à φ_0. Il faut noter que cette étude a été rendue possible par le fait que les méthodes de transformation utilisées conservent l'habitus et la texture; on peut dès lors disposer d'oxalates différant uniquement par leur structure.

Définition des conditions opératoires. — On doit se placer dans des conditions telles que soient éliminés les facteurs dus aux transferts de chaleur et de matière susceptibles de perturber le mécanisme de déshydratation. Ces conditions peuvent être approchées en jouant à la fois sur la

température de l'isotherme et sur la masse de l'échantillon. Nous avons opéré avec des prises d'essai de quelques milligrammes, à des températures comprises entre 70 et 85°C, sous vide dynamique (pression résiduelle : 10^{-2} torr). La réaction dure plusieurs heures; elle est suffisamment lente pour que la pression enregistrée en continu, reste constante. Nous avons pu alors vérifier qu'une diminution de la prise d'essai d'un échantillon φ_0 d'habitus particulier (grains polycristallins, quasi sphériques, de diamètre moyen 40 μ) laissait la courbe cinétique inchangée (*fig.* 1, courbe 3).

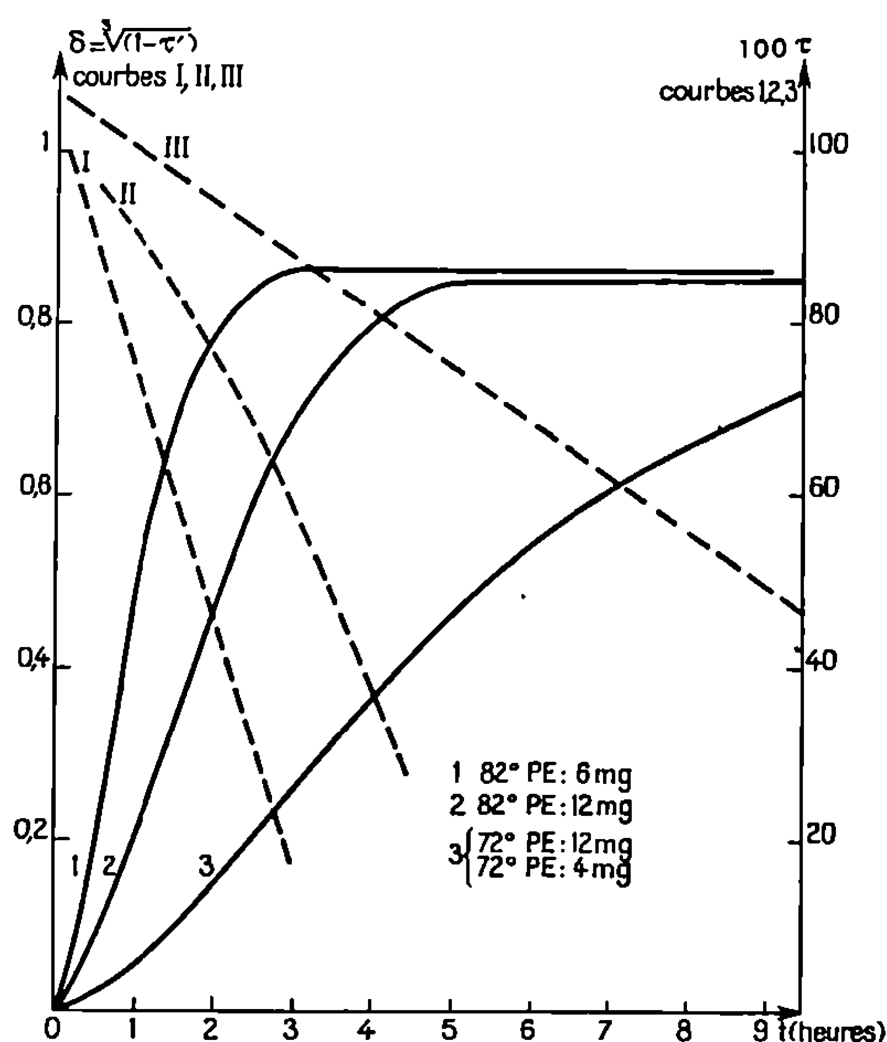


Fig. 1.

Nous avons interprété ces courbes à partir du schéma réactionnel suivant : apparition quasi instantanée d'un très grand nombre de germes, formation rapide d'un interface continu homothétique de la surface du grain et progression de cet interface vers le centre du grain. La forme sphérique des particules étudiées nous place dans un cas particulièrement simple des calculs de Mampel ([4]). Si a_0 est le rayon moyen du grain et k la vitesse d'avancement de l'interface supposée constante, un calcul simplifié donne $d\tau/dt = (3k/a_0)(1-\tau)^{2/3}$. On note que le palier final ($\tau_{max} \simeq 0{,}9$) ne correspond pas à un produit complètement déshydraté ($\tau = 1$) ; il s'agit d'un phénomène souvent observé sur des hydroxydes et des hydrates, en particulier des oxalates [([5]), ([6]), ([7])], que certains auteurs ont discuté en terme d'eau superficielle ou massique. L'existence de cette limite de déshydratation nous a amenés à considérer comme degré d'avancement de la réaction le paramètre τ' défini par τ/τ_{max} et à vérifier la loi de Mampel sous la forme $\delta = \sqrt[3]{1-\tau'}$. La variation de δ en fonction du temps est bien linéaire dans le cas des courbes I et III de la figure 1 et ceci durant toute la réaction.

La courbe théorique doit passer par le point $\delta = 1$, $t = 0$; Les écarts observés traduisent la difficulté de déterminer avec précision l'origine des temps. Dans le cas de la courbe II, la loi de Mampel n'est pas vérifiée; les phénomènes de transfert limitent la vitesse de déshydratation ; il faut soit diminuer la prise d'essai (courbe I) soit diminuer la température d'isotherme (courbe III). En se révélant concluante dans ce cas particulier cette étude cinétique nous a permis d'établir la validité des conditions opératoires utilisées par la suite dans l'étude de la déshydratation.

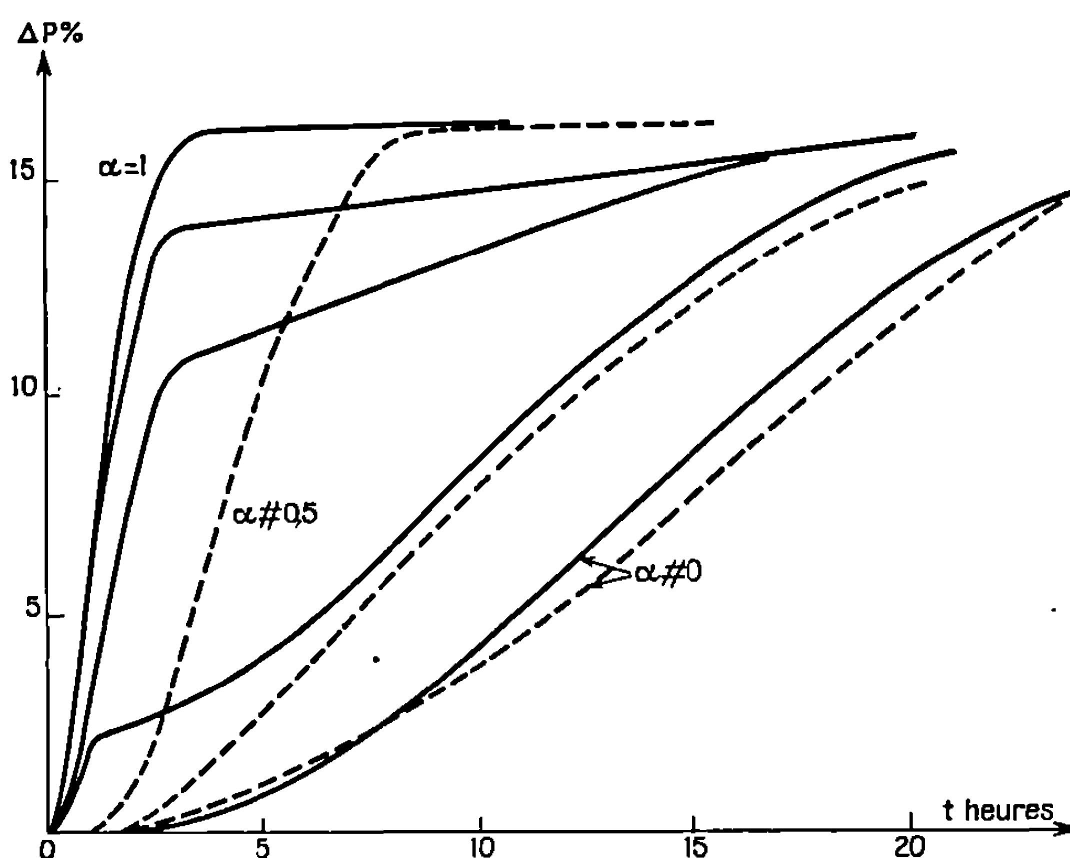


Fig. 2.

Déshydratation d'oxalates en cours d'évolution. — Les résultats obtenus lors de la déshydratation isotherme des poudres en cours de guérison ex-φ_1 (courbes en trait plein) et ex-$\varphi_{0,5}$ (courbes en pointillé) sont reportés sur la figure 2. Les courbes en trait plein peuvent être considérées comme l'addition de deux courbes affines de celles correspondant aux échantillons φ_1 et φ_0. Dans ce cas les intermédiaires apparaissent comme des mélanges en proportion variable des phases φ_1 et φ_0. Par contre les courbes en pointillé ont toujours une forme classique du type sigmoïde, se déformant régulièrement et tendant vers la courbe correspondant au produit φ_0. En aucun cas la courbe relative à un produit de départ $\varphi_{0,5}$ ne s'intercale dans le réseau de courbes en trait plein. Ces conclusions sont en bon accord avec l'interprétation cristallographique donnée antérieurement ([3]).

Ces résultats confirment en la précisant l'influence du facteur structural sur la déshydratation de ces oxalates de cobalt. Si l'on excepte le cas du composé φ_1 (mis en évidence pour l'instant seulement dans le cas du cobalt) les résultats donnés pour les composés $\varphi_{0,5}$ et φ_0 sont extrapolables aux sels isostructuraux de nickel, de fer, de zinc et de magnésium. Ils conduisent

donc à mettre en évidence la nécessité d'avoir une bonne connaissance des paramètres structuraux, en particulier du taux de fautes d'empilement avant de se livrer à des études sur la pyrolyse de ces oxalates.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) H. PEZERAT, J. DUBERNAT et J. P. LAGIER, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1357.
(2) J. P. LAGIER, H. PEZERAT et J. DUBERNAT, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 1081-1093.
(3) G. AVOND, H. PEZERAT, J. P. LAGIER et J. DUBERNAT, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 1095-1106.
(4) K. L. MAMPEL, *Z. Physik. Chem.*, A, 187, 1940, p. 43-57 et 235-249.
(5) F. FIEVET, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1966.
(6) R. GIOVANOLI, *J. de Microscopie*, 6, 1967, p. 261.
(7) G. DJEGA-MARIADASSOU, R. GIOVANOLI et G. PANNETIER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 677.

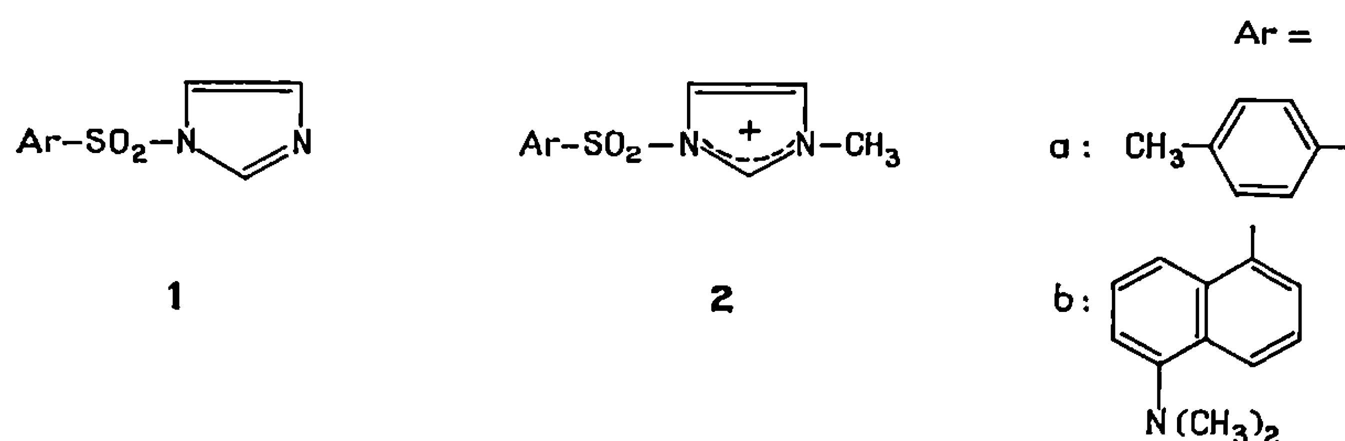
(*Laboratoire de Chimie des Solides,*
Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sulfonylations en milieu aqueux homogène au moyen de chlorures de* N-*arylsulfonyl* N'-*méthyl-imidazolium*. Note (*) de MM. CLAUDE JOZEFCZAK, GEORGES BRAM et MICHEL VILKAS, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le chlorure de N.-tosyl N'-méthyl-imidazolium 2 *a* est préparé par action du chlorure de *p*-toluène sulfonyle sur le N-méthyl-imidazole. Ce réactif est un bon agent de tosylation des amines et des phénates en milieu aqueux homogène. Le chlorure de N-(diméthylamino-1 naphtalène-sulfonyl-5) N'-méthyl-imidazolium 2 *b* permet d'effectuer la dansylation d'aminoacides dans des conditions analogues.

La sulfonylation d'amines se fait couramment au moyen d'un chlorure de sulfonyle en milieu aqueux alcalin, selon la méthode de Hinsberg ([1]) dérivée de celle de Schotten-Baumann. Cependant cette méthode présente parfois des inconvénients, surtout pour les fonctions amine des protéines qui se prêtent mal aux conditions d'hétérogénéité du milieu ou qui risquent d'être dénaturées par l'emploi d'un cosolvant. Or ce sont précisément les conditions qu'on est obligé d'adopter pour fixer sur les $—NH_2$ libres d'un enzyme le groupement diméthylamino-1 naphtalène-sulfonyle-4 (« dansyle »), marqueur fluorescent extrêmement sensible [([2]), ([3])]. C'est pourquoi nous avons cherché à préparer un dérivé activé *hydrosoluble* d'acides aryl-sulfoniques permettant d'effectuer la sulfonylation d'amines en milieu aqueux *homogène*. Nous décrivons ici les résultats obtenus avec deux chlorures de N-arylsylfonul N'-méthyl-imidazolium 2.

Dans notre laboratoire, il a été établi que les chlorures de N-phosphoryl N'-méthyl-imidazolium ([4]) et de N-alcoxycarbonyl N'-méthyl-imidazolium ([5]) sont de bons agents hydrosolubles de phosphorylation et d'alcoxycarbonylation de composés aminés. Par ailleurs, il a été montré que le



zwitterion N-méthylimidazolium N'-sulfonate est un agent de sulfonation ([6]) et la formation de sels de N-benzènc-sulfonyl-pyridinium, envisagée dès 1917 ([7]), vient d'être invoquée pour interpréter la catalyse nucléophile

de l'hydrolyse du chlorure de benzène-sulfonyle par diverses pyridines ([8]). Staab a préparé un certain nombre de sulfonylimidazoles 1; ces composés peuvent sulfonyler les amines, mais dans des conditions sévères : chauffage pendant plusieurs heures à 100° ou au-dessus ([9]). L'utilisation du N-méthylimidazole à la place de l'imidazole confère aux réactifs obtenus 2 une structure ionique qui modifie radicalement leurs propriétés. Une étude cinétique comparée de l'hydrolyse de 1 *a* et de 2 *a* est en cours au laboratoire; ses premiers résultats vont faire l'objet d'une prochaine communication ([10]).

TOSYLATIONS AU MOYEN DU CHLORURE DE N-*p*-TOLUÈNESULFONYL N'-MÉTHYL IMIDAZOLIUM 2 *a*. — Ce composé est préparé en ajoutant une solution de 0,9 g (0,011 mole) de N-méthylimidazole dans 10 ml d'éther anhydre à 1,9 g (0,010 mole) de chlorure de *p*-toluène sulfonyle dissous dans 10 ml d'éther. Après 15 mn le précipité formé est essoré, lavé à l'éther anhydre et séché sous vide. Il se conserve plusieurs jours au dessiccateur. On peut également, plus simplement, éviter la filtration du produit hygroscopique et se contenter d'évaporer l'éther sous vide à froid; le léger excès de N-méthylimidazole qui reste alors ne constitue pas une gêne dans l'utilisation ultérieure du réactif.

Il n'a pas pu être recristallisé et ses analyses élémentaires ne sont pas satisfaisantes. Cependant la structure 2 *a* est en accord avec les caractéristiques spectrales du composé.

Infrarouge (nujol) : ν_{SO_2} 1400, 1190; ν_{S-N} 840; ν_{C-S} 680 cm^{-1} (chlorure de *p*-toluène-sulfonyle : 1375, 1175, 650 cm^{-1}).

RMN (DMSO-d6) : $\delta . 10^{-6}$: 2,3 (s,3,CH_3—Ar); 3,9 (s,3,CH_3—N); 7,1-7,7 (m, 6, Ar—H et H—4 et 5); 9,2 (s,1,H—2). En particulier le déblindage subi par le N—CH_3 et l'hydrogène en 2 du N-méthylimidazole (respectivement à 3,6 et 7,5 . 10^{-6} dans ce composé) indique l'apparition d'une charge positive sur ce noyau. Ultraviolet : λ_{max}(HCl 0,1 N) 242 nm, maximum d'absorption différent de celui du chlorure de tosyle et de l'anion tosylate ([10]). 2 *a* est soluble dans le chloroforme, le diméthylsulfoxyde et dans l'eau qui l'hydrolyse à une vitesse dépendant du pH ([10]).

L'aminolyse de 2 *a* est beaucoup plus rapide que son hydrolyse. Ainsi l'addition de 2 *a* à une solution aqueuse froide d'une *amine* en quantité équimoléculaire provoque la précipitation quasi instantanée du sulfonamide correspondant. Dans le cas des *aminoacides*, utilisés à l'état de leur sels de sodium, la précipitation du sulfonamide a lieu après acidification du milieu au moyen de HCl dilué.

Nous avons ainsi préparé les dérivés N-tosylés des amines et aminoacides suivants (rendements % entre parenthèses) : benzylamine (68), cyclohexylamine (66), pyrrolidine (81), glycine (43), (±)-alanine (50), (±)-méthionine (56), (±)-phénylalanine (50), (—)-lysine (50), glycinate d'éthyle (46). Les rendements indiqués correspondent tous (sauf pour la lysine où le

dérivé n'est pas recristallisable) à des produits *recristallisés* dont les points de fusion sont en accord avec ceux de la littérature; les spectres de RMN de tous les dérivés sont conformes aux structures attendues. La concentration initiale en dérivé aminé est 1M; on a vérifié qu'elle peut être abaissée jusqu'à 0,1 M sans effet notable sur le rendement.

Les *phénates* réagissent tout aussi facilement avec 2*a*. En mélangeant dans l'ordre indiqué des volumes égaux de solutions molaires en phénol, en soude et en 2, on obtient la précipitation immédiate du tosylate de phényle avec un rendement de 60 %.

La nucléophilie des ions *alcoolate* vis-à-vis de 2*a* est par contre trop peu différente de celle des ions hydroxyles pour qu'il soit possible de tosyler de cette façon les alcools sans utiliser un gros excès de réactif et de soude, ce qui n'offre plus aucun avantage par rapport au chlorure de tosyle.

DANSYLATION AU MOYEN DU CHLORURE DE N-(DIMÉTHYLAMINO-1 NAPHTALÈNE SULFONYL-5) N'-MÉTHYL IMIDAZOLIUM 2*b*. — 270 mg (1 mmole) de chlorure de dansyle dissous dans 10 ml d'acétone anhydre sont additionnés de 165 mg (2 mmoles) de N-méthylimidazole dissous dans 5 ml d'acétone. On agite pendant 30 mn environ et évapore le solvant sous vide. Le résidu A (adduit 1 : 2), non cristallin, est hydrosoluble et permet la dansylation d'aminoacides en milieu aqueux homogène. Les adduits préparés à partir des mêmes composants chlorure de dansyle et N-méthyl imidazole mais dans les proportions (1 : 1) ou (1 : 3) se dissolvent plus difficilement dans l'eau.

Par analogie avec 2*a* et d'après son spectre RMN, nous supposons que l'adduit (1 : 1) correspond à la structure 2*b*. La plus grande solubilité dans l'eau de l'adduit (1 : 2) (mélange A) doit être due à une association de 2*b* avec l'excès de N-méthylimidazole, association dont la nature reste pour l'instant indéterminée. Des composés d'addition (1 : 2) du chlorure de benzène-sulfonyle avec des bases aromatiques ont été mentionnés [7].

Lorsqu'on ajoute A à une solution aqueuse d'un aminoacide dans le bicarbonate de sodium 0,1 M, il se forme aussitôt le dérivé N-dansylé de cet aminoacide, détecté par chromatographie sur couche mince grâce à sa fluorescence jaune, selon [11]. La méthode a été testée sur les aminoacides glycine, leucine et proline. La sensibilité de la détection (jusqu'à 10^{-3} μmole d'aminoacide) est la même qu'avec le chlorure de dansyle. Par rapport à celui-ci, l'avantage essentiel de 2*b* est de permettre d'opérer en milieu aqueux homogène sans addition de cosolvant.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) F. MUTH, in *Methoden der Organische Chemie* (Houben-Weyl éd.), IX, 1955, p. 609.
(2) W. R. GRAY et B. S. HARTLEY, *Biochem. J.*, 89, 1963, p. 59 P.
(3) C. GROS et B LABOUESSE, *European J. Biochem.*, 7, 1969, p. 463 et références citées.

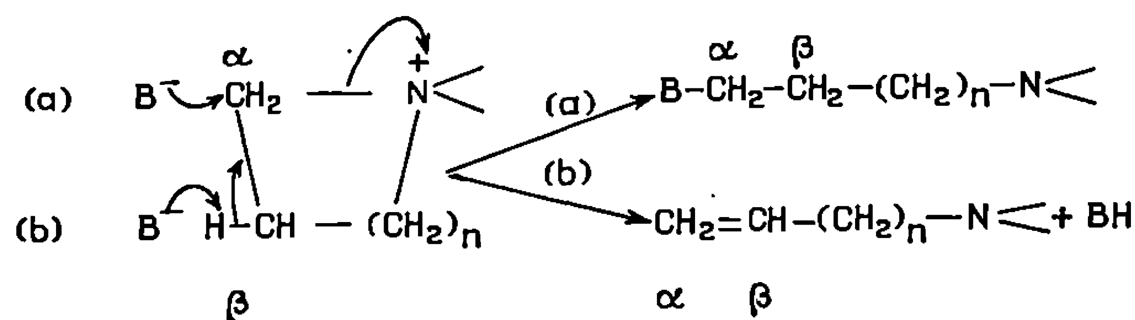
(4) E. Jampel, M. Wakselman et M. Vilkas, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3533.
(5) E. Guibe-Jampel, G. Bram et M. Vilkas, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 3541.
(6) D. F. Mayers et E. T. Kaiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6192.
(7) G. L. Schwartz et W. M. Dehn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 2444.
(8) O. Rogne, *J. Chem. Soc.*, (B), 1970, p. 727.
(9) H. A. Staab et K. Wendel, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 2902.
(10) P. Voisin, P. Monjoint, M. Laloi-Diard et M. Vilkas, (à paraître).
(11) Z. Deyl et J. Rosmus, *J. of Chromatography*, 20, 1965, p. 514.

(*Laboratoire*
de Chimie organique biologique
Faculté des Sciences,
Bât. 420,
91-*Orsay*, *Essonne*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Relation entre la configuration géométrique et la réactivité des ammoniums quaternaires cycliques. Action du phénate et d'alcoolates de sodium sur l'iodométhylate de quinuclidine.* Note (*) de MM. **Joseph Angel**, **Robert Michelot** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Contrairement aux ammoniums quaternaires cycliques à six chaînons de conformation « chaise », un ammonium quaternaire dont l'azote fait partie d'un système hexagonal en forme « bateau » donne lieu, sous l'action de réactifs basiques, à l'ouverture de l'hétérocycle non pas par une réaction d'élimination mais par une réaction de substitution S_N2.

Il est bien connu que les ammoniums quaternaires, sous l'action des réactifs basiques, peuvent engendrer deux réactions compétitives, celle de substitution et celle d'élimination ([1]). Lorsque les ammoniums quaternaires, siège de la réaction, sont cycliques, aux facteurs habituels susceptibles d'influencer les vitesses relatives des réactions (*a*) et (*b*) (réactif, solvant, température) s'ajoute la forme géométrique de l'hétérocycle.



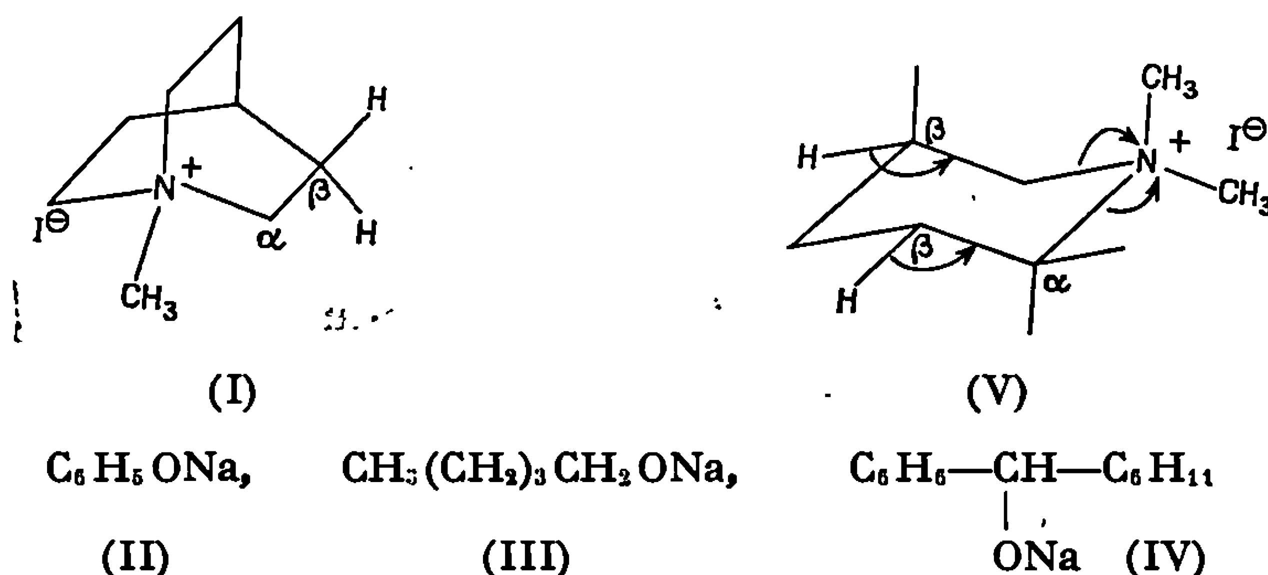
Il a été montré notamment que l'ouverture du cycle d'un ammonium quaternaire de trois, quatre et même de cinq chaînons s'effectue par une réaction de substitution (*a*) de préférence à celle d'élimination (*b*) [([2]), ([3]), ([4])]; par contre, dans le cas d'un hétérocycle à six chaînons de conformation *chaise*, c'est la réaction d'élimination qui est dominante, voire exclusive [([2]), ([4]), ([5])].

Nous avons attribué cette influence de la structure géométrique de l'hétérocycle sur la réactivité des ammoniums quaternaires aux exigences stériques des réactions E 2 et S_N2. En effet, dans les cycles à trois, quatre et cinq chaînons, les liaisons C_β—H ne sont pas *antiparallèles* à la liaison C_α—N ([2]), ce qui entrave l'ouverture de ces cycles par une réaction d'élimination, alors que leur ouverture par une attaque nucléophile du C_α par le côté opposé à l'azote n'est nullement gênée. Par contre, dans les hétérocycles hexagonaux de conformation *chaise*, la liaison entre le C_β et l'hydrogène équatorial est rigoureusement *antiparallèle* à la liaison C_α—N, ce qui est particulièrement favorable à l'ouverture du cycle par une *trans* élimination, alors que l'attaque du carbone α du côté opposé à l'azote est empêchée par ce même hydrogène, ce qui rend difficile, sinon impossible, l'ouverture du cycle par une réaction S_N2 [*voir* schéma (V)].

Il est à noter toutefois que le noyau pyrrolidinique n'est pas tout à fait plan, de ce fait une des liaisons C_β—H, du moins dans certaines conformations de ce cycle, est antiparallèle à la liaison C_α—N. C'est pourquoi l'ouverture de ce cycle peut s'effectuer non seulement par une réaction $S_N 2$ mais aussi par une réaction d'élimination E 2 (2) (3).

Partant de toutes ces considérations, on pouvait s'attendre à ce qu'un ammonium quaternaire hexagonal présentant la conformation *bateau* soit susceptible de s'ouvrir par une réaction $S_N 2$. L'examen des modèles montre, en effet, que dans cette conformation l'accès du carbone α par le côté opposé à l'azote n'est nullement gêné.

La vérification expérimentale de cette prévision imposait le choix d'un ammonium quaternaire rigide dont l'hétérocycle hexagonal ne peut exister que dans une conformation bateau. C'est pourquoi nous avons choisi l'iodométhylate de la quinuclidine (I) et nous l'avons soumis dans différents solvants à l'action du phénate de sodium (II) (réactif nucléophile faiblement basique), du pentanolate de sodium (III) (réactif moyennement basique) et de l'alcoolate ramifié et encombré (IV) particulièrement propice aux réactions d'élimination. Ces mêmes réactifs ont été déjà opposés par nous à toute une série d'ammoniums quaternaires cycliques [(2), (4), (5)].



Toutes les réactions ont été effectuées par chauffage de l'iodométhylate (1 mole) avec un excès de réactif (3 moles) à 120° pendant 5 h, dans un volume de solvant nécessaire à l'obtention d'une solution homogène. Après traitement habituel du mélange réactionnel, la fraction aminée brute a été soumise à l'examen par RMN, celui-ci montre l'absence de protons vinyliques. Chacun des réactifs étudiés n'a donné lieu qu'à une seule réaction, celle de l'ouverture de l'un des hétérocycles par une réaction de substitution. Les produits obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous, ils ont été tous isolés sous forme de chlorhydrates qui, après cristallisation dans le chloroforme, ont été identifiés par RMN et par la microanalyse (6). Le fait que l'ouverture de l'hétérocycle dans ce cas s'effectue uniquement par la voie (*a*) et pas du tout par le processus d'élimination (*b*), qui devrait conduire à une amine éthylénique, est attribuable

à l'absence dans le système envisagé d'antiparallélisme des liaisons $C_\beta—H$ et $C_\alpha—N$ [7].

TABLEAU.

Ammonium quaternaire.	Réactifs.	Solvants.	Produits.
(I)	(II)	DMF	$C_6H_5—OCH_2CH_2—\langle\ \ \rangle N—CH_3$
»	(III)	»	$C_6H_{11}—OCH_2CH_2—\langle\ \ \rangle N—CH_3$
»	»	Méthyl-pyrrolidone	»
»	(IV)	DMF	$(C_6H_{11})(C_6H_5)CH—O—CH_2—CH_2\langle\ \ \rangle N—CH_3$
»	»	CH_3CN	»
(V)	(II)	DMF	$CH_2=CH—(CH_2)_3—N(CH_3)_2$

Afin de mieux faire ressortir l'influence de la configuration géométrique sur la réactivité d'un ammonium quaternaire cyclique, nous avons fait agir, à titre comparatif, sur l'iodure de NN-diméthylpipéridinium (V), déjà étudié antérieurement [4], l'alcoolate (III) dans les mêmes conditions que celles adoptées pour l'iodométhylate (I) et avons obtenu comme unique produit l'amine ω-éthylénique déjà décrite [4] résultant de l'ouverture du cycle par une réaction E 2 (*voir* tableau).

Ces résultats confirment donc pleinement nos prévisions concernant la détermination par la configuration *chaise* ou *bateau* du processus (*a*) ou (*b*) d'ouverture d'un hétérocycle hexagonal.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953, p. 309 et 429.

(2) B. Tchoubar et M. Verrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 2151.

(3) A. C. Cope, *Organic Reactions*, 11, 1960, p. 317.

(4) J. Angel, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 920.

(5) Il en est de même pour les ammoniums quaternaires cycliques à sept chaînons, J. Angel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2072.

(6) Il est à noter que, contrairement au phénate de sodium (II), les alcoolates (III) et (IV) réagissent à chaud sur le DMF, de ce fait le rendement en aminoéthers dans ce solvant est médiocre ($R \leq 40$ %).

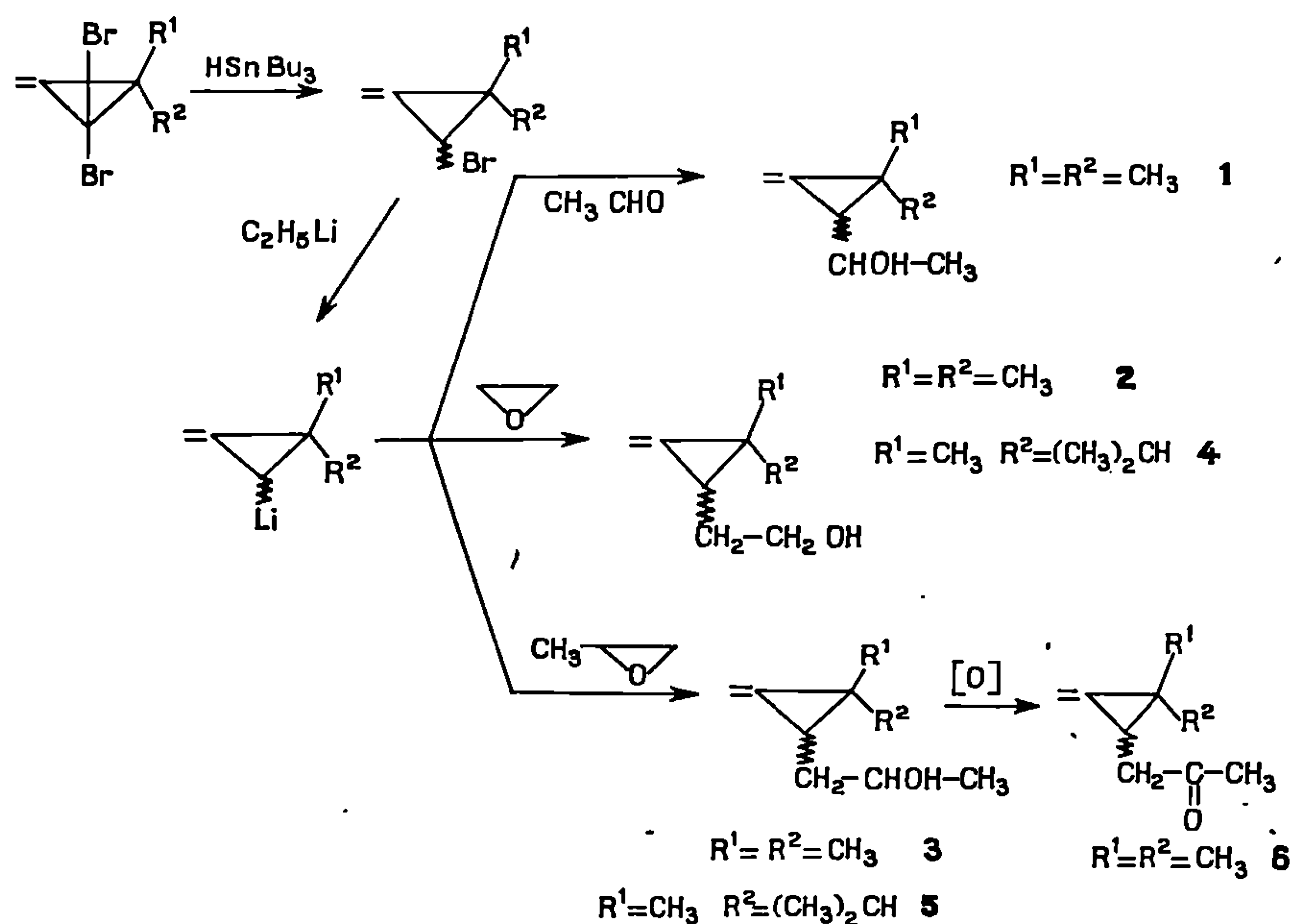
(7) Cette même interprétation s'applique aux résultats obtenus par H. Henecka, U. Horlein et K. H. Risse, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 960.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne et Groupe de Recherche du C. N. R. S., 2 à 8, rue Henry-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses d'alcools et de cétones dans la série du méthylènecyclopropane.* Note (*) de MM. **Gilbert Leandri**, **Honoré Monti** et **Marcel Bertrand**, présentée par M. Henri Normant.

Une nouvelle voie d'accès aux méthylènecyclopropylcarbinols α ou β utilisant les « méthylène cyclopropyllithiums » comme intermédiaires a été étudiée. Les alcools obtenus peuvent être oxydés par le complexe CrO_3-pyridine en méthylènecyclopropylcétones correspondantes.

Récemment, nous avons entrepris des études sur la réactivité de composés de la série du méthylènecyclopropane ([1]). Leur développement nécessite que l'on dispose de voies d'accès commodes à ces composés. L'addition de dihalogénocarbènes sur les carbures alléniques se fait avec un bon rendement et constitue une méthode de choix pour élaborer le squelette du méthylène-cyclopropane ([2]). A partir des gem-dibromométhylènecyclopropanes obtenus par addition du dibromocarbène ([3]), nous avons exploré une nouvelle synthèse de méthylènecyclopropylcarbinols α ou β qui utilise le schéma réactionnel suivant :



L'alcool 1 [$\acute{E}_6$ 50°C; n_D^t 1,4500 (23)] existe sous deux formes diastéréoisomères 1*a* et 1*b* séparables par C. P. V. (colonne « carbowax » 20 M) comme cela a été montré pour d'autres alcools de cette série [([1]), ([4])].

L'étude infrarouge en solution diluée de ces deux alcools a permis de déterner leur configuration : le composé 1*a* présente une association intramoléculaire OH-π tandis que le composé 1*b* n'est pas associé intramoléculaire-

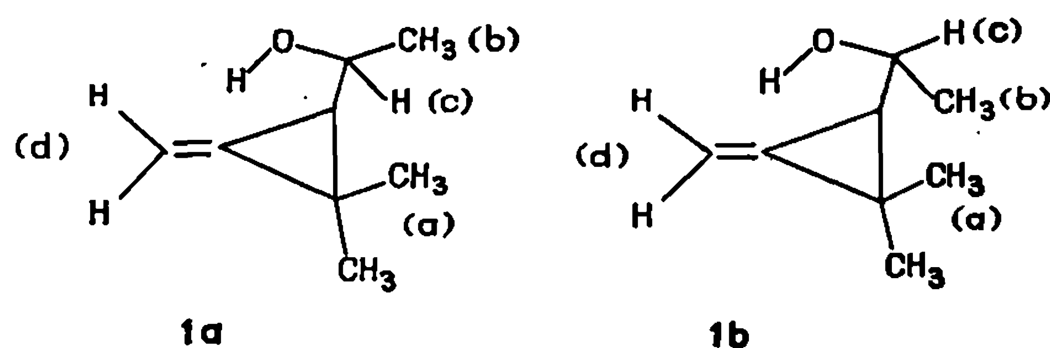
TABLEAU II.

	2	3	4	5
É (°C/mm Hg)	40 (0,6)	43 (0,3)	73 (1,5)	65 (0,6)
n_D^t	1,4561 (23)	1,4545 (23)	1,4620 (23)	1,4581 (23)
Infrarouge (cm^{-1})				
ν(OH)	3 320	3 340	3 320	3 340
ν(C—H)	3 065	3 065	3 065	3 065
ν(C=C)	1 640	1 635	1 640	1 640
ν(C—O)	1 050	1 085	1 050	1 090
γ_s(=CH_2)	885	885	885	885
RMN ($\delta . 10^{-6}$) :				
(*a*)	1,12 (s) et 1,18 (s)	1,08 (s) et 1,18 (s)	–	–
(*b*)	3,64 (t)	3,86 (sext).	3,63 (t)	3,83 (sext.)
(*c*)	1,59 (q)	–	1,60 (q)	–
(*d*)	5,25 (m)	5,24 (m)	5,25 (m)	5,25 (m)
(*e*)	1,67 (m)	1,53 (m) (*c*) et (*e*)	–	–
(*f*)	–	1,18 (d)	–	–

(*) Dans le cas où $R^1 = CH_3$ et $R^2 = i$-Pr, la détermination de la stéréochimie du monobromure de départ est à l'étude.

ment à cause de l'interaction des deux groupements méthyle. Les données spectrales de ces deux alcools diastéréoisomères sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.



	1a	1b
Spectres infrarouges (cm^{-1}) :		
ν(OH) libre	3 350	3 350
ν(OH) chélaté	3 580	–
ν(C—H)	3 070	3 065
ν(C=C)	1 640	1 640
ν(C—O)	1 075	1 070
$\gamma_s(=CH_2)$	890	890
Spectres RMN ($\delta . 10^{-6}$) :		
(*a*)	1,12 (s) et 1,17 (s)	1,22 (s)
(*b*)	1,26 (d)	1,26 (d masqué par *a*)
(*c*)	3,54 (m)	3,51 (m)
(*d*)	5,28 (m) et 5,40 (m)	5,25 (m)

Les constantes physiques des différents alcools obtenus sont réunies dans le tableau II.

L'alcool 3 peut être oxydé par le complexe CrO_3-pyridine (5) et donne avec un bon rendement la méthylènecyclopropylcétone correspondante 6 dont les caractéristiques spectroscopiques sont en accord avec la structure proposée. Infrarouge (en cm^{-1}) : 3 065 [ν(C—H)], 1 710 [ν(C=O)], 890 [$\gamma_s(=CH_2)$] ; RMN ($\delta . 10^{-6}$) : deux singulets à 1,07 et 1,22 (méthyles géminés), singulet à 2,12 (méthyle du groupement acétyle), doublet à 2,42 (méthylène en α du groupement carbonyle), multiplet à 5,30 (protons oléfiniques).

En définitive, l'addition des méthylènecyclopropyllithiums aux dérivés carbonylés et aux époxydes constitue une voie d'accès commode aux alcools et aux cétones de la série du méthylènecyclopropane. L'étude de la réactivité de ces divers substrats est actuellement en cours.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) H. Monti et M. Bertrand, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 612.
(2) David R. Taylor, *Chem. Rev.*, 67, 1967, p. 317.
(3) A. Bezaguet, *Thèse*, Marseille, 1967.
(4) R. Maurin et M. Bertrand, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(5) G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler et L. H. Sarett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 422.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S.*, n° 109,
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, 13-*Marseille*, 3e,
Bouches-du-Rhône.)

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 23 février 1970.)

Note présentée le 9 février 1970, de MM. *Jules Lamure* et *Jean-Louis Colas*, Formation de l'oxyde double $CaNbO_2$ du niobium (IV) et d'une variété cubique du niobate $Ca_2Nb_2O_7$:

Page 700, 1re ligne du titre, *au lieu de* $CaNbO_2$, *lire* $CaNbO_3$.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les composés formés par l'urée et les diacides α, ω-carboxyliques pairs de la série aliphatique de* C_4 *à* C_{16}. *Préparation et étude cristallographique.* Note (*) de M. **Jean-Louis Siemons**, transmise par M. René Lucas.

Suite d'une étude sur les composés d'inclusion de l'urée [1]. Une amélioration de la technique de préparation a permis d'obtenir des composés plus purs. Analyse par diffraction de rayons X des divers types de complexes formés par l'urée et les diacides α, ω-carboxyliques pairs aliphatiques de C_4 à C_{16}.

Les composés formés par l'urée et la série des diacides α,ω-carboxyliques aliphatiques ont été étudiés par plusieurs auteurs, notamment par J.-L. Amorós et M.-L. Palomar [2] qui ont préparé ces produits par cristallisation dans des solutions hydroalcooliques d'urée. Il semble toutefois difficile d'obtenir par cette méthode le degré de pureté souhaité.

Nous avons repris la technique classique de préparation des composés d'inclusion de l'urée, avec les particularités suivantes : dissolution à chaud du diacide (3 à 6 g) dans 50 ml de solution éthanolique d'urée saturée à 20°C, filtration sur papier et cristallisation lente à température ambiante; recristallisation dans l'alcool pur des premiers cristaux obtenus et concentration de la solution mère par lente évaporation de l'alcool à 20°C. La recristallisation fournit d'excellents échantillons pour l'étude aux rayons X et l'on peut obtenir dans la solution mère des cristaux de grande taille (jusqu'à 120 mg) ou de forme cristalline différente de celle des premiers cristaux récoltés (ex. : obtention de deux types de dérivés adipiques à partir de la même solution).

Les composés sont caractérisés et leur pureté est contrôlée par diffraction de rayons X, dosage chimique des diacides inclus, analyse thermique différentielle et absorption infrarouge [3].

Tableau I.

Diacide.	Structure.	Rapport urée.	Rapport diacide.	Densité à 20°C.
C_4	Monoclinique	2	1	1,37
C_6	Monoclinique	2	1	1,32
C_6	Triclinique	2	1	1,32
C_8	–	1	1	1,26
C_{10}	–	1	1	–

Avec les diacides pairs étudiés, de C_4 à C_{10}, les composés obtenus se rangent dans deux classes : composés stœchiométriques de faible symétrie cristalline avec les diacides inférieurs; composés d'inclusion à symétrie hexagonale, du type *n*-hexadécane-urée, avec les diacides supérieurs. A la limite, les termes moyens en C_8 et C_{10} ont donné les deux types de composés.

A. Composés stœchiométriques (C_4-C_{10}). — Les rapports molaires urée-diacide, mesurés par alcalimétrie et par analyse élémentaire sont donnés dans le tableau I avec la densité des cristaux à 20°C.

Par diffraction de rayons X (diagrammes de poudres) les raies caractéristiques de ces composés ont été déterminées au diffractomètre enregistreur, en utilisant la raie CuK_α filtrée (tableau II).

Tableau II.

Diagrammes de Debye-Scherrer des composés formés par l'urée et les diacides pairs.

Composés stœchiométriques.										Composés d'inclusion	
		Adipiques									
Succinique		monoclinique		triclinique		Subérique		Sébacique		ex. : C_8.	
d (Å).	I.	d (Å),	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.	d (Å).	I.
6,880	ff	6,053	ff	7,08	f	13,77	m	17,20	m	7,216	F
6,137	TF	5,473	TF	5,839	TF	6,89	f	17,35	F	6,051	f
4,913	m	5,052	f	5,30	ff	4,726	M	5,700	ff	4,385	m
4,515	m	4,838	ff	5,057	F	4,573	m	5,410	ff	4,126	TF
4,400	f	4,341	m	4,662	m	4,388	f	4,885	ff	3,877	F
4,212	m	4,129	f	4,431	m	4,250	f	4,710	F	3,575	F
4,150	f	4,026	m	4,222	F	4,116	m	4,642	m	3,403	F
4,133	f	3,714	ff	3,750	f	4,034	f	4,428	f	3,291	F
3,920	m	3,590	F	3,506	m	3,874	ff	4,206	F	3,005	f
3,663	F	3,528	TF	3,400	f	3,796	m	3,940	F	2,699	F
3,333	m	3,450	ff	3,311	F	3,555	f	3,832	f	2,628	m
3,272	TF	3,245	ff	3,275	m	3,440	ff	3,685	m	2,566	F
3,155	m	3,230	ff	3,219	F	3,386	m	3,570	f	2,424	ff
3,013	f	3,160	f	3,144	F	3,220	TF	3,421	m	2,380	ff
2,924	f	2,917	f	2,995	f	3,130	m	3,360	f	2,289	ff
2,542	m	2,861	f	2,340	m	2,934	f	3,255	F	2,173	m
2,490	f	2,704	m	–		2,646	f	3,225	F	2,059	f
2,440	m	–		–		2,382	f	3,140	f	2,022	m
2,340	f	–		–		–		2,973	m	1,980	ff
2,099	f	–		–		–		2,584	m	1,950	f

Sur les deux composés adipiques formés séparément, une première détermination de structure (cristal tournant, méthode de Weissenberg) a donné des résultats distincts de ceux publiés antérieurement ([3]).

Composé monoclinique : $a = 8{,}27$ Å $\pm$ 0,02 Å; $b = 7{,}20$ Å; $c = 11{,}06$ Å; $\beta = 96°$; volume réticulaire = 653 Å^3; $Z_{\text{urée}} = 4$; densité calculée = 1,35.

Composé triclinique : $a = 7{,}16$ Å $\pm$ 0,02 Å; $b = 7{,}70$ Å; $c = 12{,}54$ Å; $\alpha = 114°$; $\beta = 93°$; $\gamma \sim 90°$; volume réticulaire = 630 Å^3; densité calculée = 1,38.

Le composé subérique (plaques minces et transparentes) présente une direction de clivage bien marquée. Le composé sébacique, bien que pur, n'a pu être obtenu en cristaux convenables.

B. Composés non stœchiométriques (C_8-C_{16}). — Dans cette série, les diagrammes de poudres sont très comparables à ceux des composés d'inclusion classiques (*voir* par exemple dans le tableau II les résultats obtenus avec le composé du diacide C_8). Les diagrammes de cristal tournant (rotation autour de l'axe c) confirment, dans toute cette série, la constance de la longueur du pas de l'hélice d'urée ($c = 11{,}00$ Å $\pm$ 0,02 Å, comme dans les composés d'inclusion normaux). On note de plus, dans ces diagrammes, un réseau distinct de taches de surstructure, dû aux chaînes ordonnées des diacides inclus. Cet ordre tridimensionnel, déjà observé par H.-U. Lenné [4] n'apparaît que pour une pureté suffisante : l'addition de 10 % de diacide C_{10} au diacide C_8 ne permet plus d'observer que des bandes horizontales diffuses (cliché comparable à celui des composés d'inclusion monoacides-urée).

Par une méthode classique pour ces composés [5] on peut calculer la projection suivant l'axe c (L_c) de la longueur des chaînes incluses (avec 1,260 Å pour l'intervalle C-C des CH_2 et 3,56 Å pour l'intervalle C-C des carboxyles de deux chaînes voisines. Les résultats concordent avec les valeurs de L_c déduites de la surstructure (*voir* tableau III).

Tableau III.

Diacide.	L_c (Å) mesurée.	L_c (Å) calculée.	Nombre de molécules de diacide pour 6 mol d'urée ($c = 11{,}00$ Å) déduit de L_c.	Nombre de molécules … alcalimétrie.	Densité mesurée.	Densité calculée.
C_8	12,36	12,38	0,890	0,87	1,32	1,326
C_{10}	14,80	14,88	0,743	0,74	1,314	1,314
C_{12}	17,25	17,40	0,638	0,64	1,30	1,305
C_{14}	19,72	19,92	0,558	0,54	1,29	1,298
C_{16}	22,30	22,44	0,493	0,46	1,28	1,290

Remarques :

a. Avec le diacide C_{16} utilisé, d'une pureté probablement insuffisante, on n'a observé que des bandes diffuses pour la surstructure.

b. Les cristaux obtenus avec des mélanges à parties égales de deux diacides (ex. : C_8-C_{10}) renferment une proportion constante des deux dans

les cristallisations successives provenant d'une même solution initiale. Avec C_8-C_{10}, $L_c = 13,83$ Å.

c. Les essais avec le mélange C_6-C_8 n'ont pas donné de composé d'inclusion mais seulement le composé adipique monoclinique.

d. Les densités sont calculées en prenant pour le volume de maille : $V = 645,25$ Å^3 ([6]).

(*) Séance du 3 août 1970.

([1]) M. JAFFRAIN et J. L. SIEMONS, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 1323.
([2]) J. L. AMORÓS et M. L. PALOMAR, *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.* (G), 59, 1961, p. 25.
([3]) J. L. SIEMONS, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970 (à paraître).
([4]) H. U. LENNE, *Zeit. Kristall.*, 115, 1961, p. 297.
([5]) F. LAVES, N. NICOLAIDES et D. C. PENG, *Zeit. Kristall.*, 121, 1965, p. 258.
([6]) A. E. SMITH, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 224.

(*Laboratoire de Physique
de l'Institut National Agronomique,
16, rue Claude-Bernard,
75-Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Au sujet de l'utilisation des mélanges tampons dans le méthanol lors d'études polarographiques.* Note (*) de MM. **Jackie Paris** et **Pierre Belin**, transmise par M. Georges Champetier.

En polarographie, il faut tenir compte de la présence de l'électrolyte support pour déterminer la valeur du $p_{CH_3OH_2^+}$ fixée par le mélange tampon.

Le développement des études de réduction polarographique dans les solvants organiques fait apparaître la nécessité d'opérer dans des milieux d'acidité connue. Pour l'instant, ces recherches se limitent surtout à l'éthanol [(1), (2)] pour lequel des mélanges tampons ont été décrits et utilisés.

Nous nous sommes proposés d'effectuer une étude analogue dans le méthanol en recherchant des mélanges tampons permettant de fixer l'acidité dans ce solvant et utilisables lors des études polarographiques. Précisons d'abord ces deux points.

L'acidité du milieu est définie au moyen d'une échelle analogue à l'échelle pH des solutions aqueuses, en posant

$$p_{CH_3OH_2^+} = -\log_{10}(CH_3OH_2^+),$$

où $(CH_3OH_2^+)$ représente l'activité du proton solvaté, l'état de référence étant la solution méthanolique infiniment diluée.

Quant aux tampons, ils sont constitués de mélanges équimolaires d'acide faible et de leur base conjuguée, les pK de ces systèmes ayant été déterminés par divers auteurs, notamment de Ligny et Luykx (3) et Juillard (4). Cependant, leur utilisation au cours d'études polarographiques dans le méthanol est soumise aux mêmes conditions que celles indiquées par Laviron et Lucy (2) dans leurs recherches en milieu éthanolique : les produits doivent être solubles dans le méthanol et ne pas réagir avec lui, ni avec le dépolarisant; ils ne doivent pas être électroactifs dans le domaine de potentiel exploré; ils ne doivent pas non plus être entraînables par le courant d'azote servant à la désoxygénation de la solution.

Nous avons réalisé une pile réversible où l'électrode de référence est une électrode au calomel « modifiée », c'est-à-dire remplie d'une solution saturée de LiCl dans le méthanol, et l'électrode indicatrice une électrode de verre « Tacussel » remplie de méthanol.

L'étalonnage de cette pile a été réalisé avec les tampons de référence de de Ligny et Luykx (3), dans les conditions préconisées par

les auteurs :

acide oxalique 0,01 M, oxalate acide d'ammonium 0,01 M : $p_{CH_3OH_2^+} = 5{,}78$;
acide salicylique 0,01 M, salicylate de sodium 0,01 M : $p_{CH_3OH_2^+} = 7{,}53$;
acide succinique 0,01 M, succinate acide de lithium 0,01 M : $p_{CH_3OH_2^+} = 8{,}75$.

Toutefois, les mesures expérimentales effectuées au moyen de la même pile réversible étalonnée, mais en introduisant les mêmes tampons de référence dans une cellule polarographique en présence de l'électrolyte support et du dépolarisant, présentent des valeurs inférieures à celles précédemment obtenues.

Dans le premier cas, entre E_T qui est l'indication en millivolts de la pile réversible pour l'acidité définie par $(p_{CH_3OH_2^+})_T$ d'un tampon de référence T et E (toujours exprimée en millivolts), qui correspond à l'acidité à déterminer, existe la relation

$$(1) \qquad p_{CH_3OH_2^+} = (p_{CH_3OH_2^+})_T + \frac{E - E_T}{58}.$$

Dans le cas des applications à la polarographie, les mesures expérimentales indiquant $(p_{CH_3OH_2^+})$ inférieures à $(p_{CH_3OH_2^+})_T$, la relation (1) n'est évidemment plus applicable.

Supposons en premier lieu que la cause de ces écarts soit due uniquement à la variation de la force ionique consécutive à l'introduction de l'électrolyte support et du dépolarisant.

Nous pouvons alors écrire l'équation fondamentale

$$E = E^0 - 2{,}3 \frac{RT}{\mathcal{F}} \log_{10} (CH_3OH_2^+)$$

et en tenant compte que

$$(CH_3OH_2^+) = K \frac{[AH]}{[A^-]} \frac{\gamma_{AH}}{\gamma_{A^-}}$$

où les [ ] représentent les molarités et les γ les coefficients d'activité. D'autre part, dans un mélange tampon $[AH] = [A^-]$ en posant, d'autre part, $\gamma_{AH} \simeq 1$, il vient

$$E = E^0 - 2{,}3 \frac{RT}{\mathcal{F}} \log_{10} K + 2{,}3 \frac{RT}{\mathcal{F}} \log_{10} \gamma_{A^-} = (E^0)' + 2{,}3 \frac{RT}{\mathcal{F}} \log_{10} \gamma_{A^-}$$

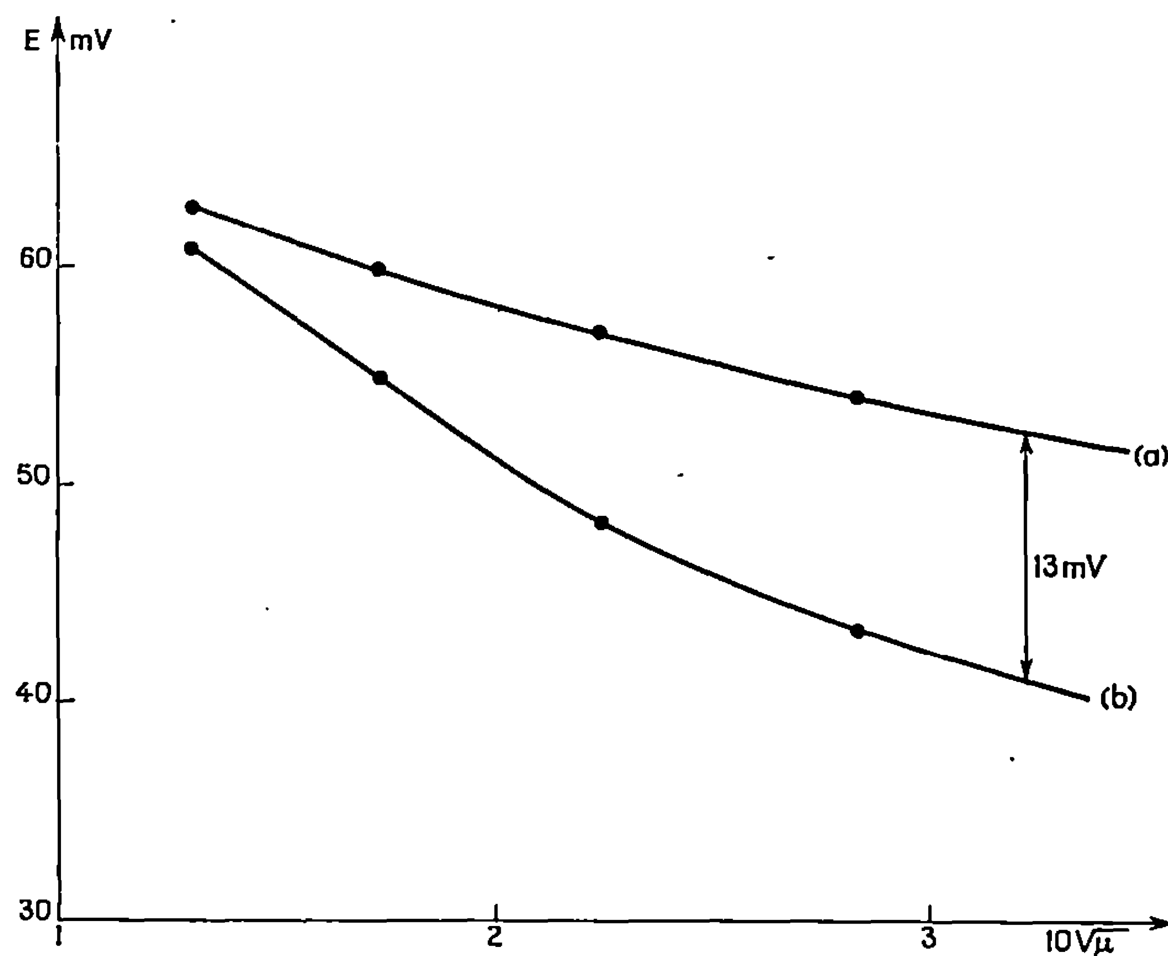
où $(E^0)'$ est une constante pour chaque couple acide-base conjugués.

Nous avons d'abord étudié mathématiquement la variation de cette fonction en admettant que $\log_{10} \gamma_{A^-}$ peut être exprimé par la loi de Debye et Hückel [5] en tenant compte pour l'expression de la force ionique μ

des contributions des molarités du dépolarisant (10^{-3} M en moyenne), du mélange tampon (10^{-2} M) et de l'électrolyte support LiCl 0,1 M et, étant donnée la constante diélectrique du méthanol ($\varepsilon = 32,63$), nous pouvons écrire :

$$\log_{10} \gamma = -\frac{A\sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}}$$

avec $A = 1,901$, $B = 0,509$, $a \simeq 4$ Å (en moyenne).



Sur la figure relative au tampon salicylique ces résultats sont représentés par la courbe théorique (*a*), $E = f(\sqrt{\mu})$.

Par contre, sur le même graphe la courbe (*b*) représente les valeurs expérimentales de E en fonction de $(\sqrt{\mu})$. L'écart entre les deux séries de valeur, qui dépend de la force ionique du milieu représente l'intervention d'une différence de potentiel de jonction ΔE_j selon que l'on utilise la solution tampon de référence ou la solution polarographique tamponnée. Il résulte que la relation (1) doit désormais s'écrire :

$$(2) \qquad p_{CH_3OH_2^+} = (p_{CH_3OH_2^+})_T + \frac{E + \Delta E_j - E_T}{58}.$$

Dans les conditions d'utilisation en polarographie de LiCl en solution 0,1 M, on a $\Delta E_j \simeq 13$ mV, valeur qui semble d'ailleurs indépendante de la nature du tampon utilisé.

En conclusion, le $p_{CH_3OH_2^+}$ d'un mélange tampon utilisé en polarographie est légèrement différent de celui déduit de la valeur du pK du système acide-base conjugués.

Dans une prochaine Note nous reviendrons sur les problèmes expérimentaux que posent l'utilisation et l'extension de la technique que nous venons d'exposer.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) M. E. RUNNER et E. C. WAGNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2529 et 3567.
(2) E. LAVIRON et J. C. LUCY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 7, 1966, p. 2202.
(3) C. L. DE LIGNY, LUYKK, REHBACH et WIENEKE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79, 1960, p. 699 et 713.
(4) J. JUILLARD et M. L. DONDON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2535; J. JUILLARD, *Ibid.*, 1966, p. 1727.
(5) A. L. BACARELLA, E. GRUNWALD et H. P. MARSHALL, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 747.

(*Université de Tours,*
Laboratoire de Chimie physique,
avenue Monge,
parc de Grammont,
37-*Tours, Indre-et-Loire.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffraction des rayons X et des électrons de la cémentite formée par décomposition du carbure ε*. Note (*) de M. **André Simon**, présentée par M. Georges Chaudron.

La forme lamellaire de la cémentite rend bien compte de l'évolution des intensités relatives de diffraction des rayons X. Les anomalies observées par nous-même et par d'autres auteurs (1) sur les clichés de microdiffraction électronique des lamelles monocristallines de la cémentite sont dues à des fautes d'empilement et non à une distorsion du réseau.

De nombreux auteurs [(1), (2), (3)] ont identifié les carbures formés par décomposition thermique du carbure ε en utilisant des clichés d'anneaux de Debye-Scherrer obtenus par diffraction des rayons X ou des électrons. Nous nous sommes proposé d'étudier la transformation d'un monocristal

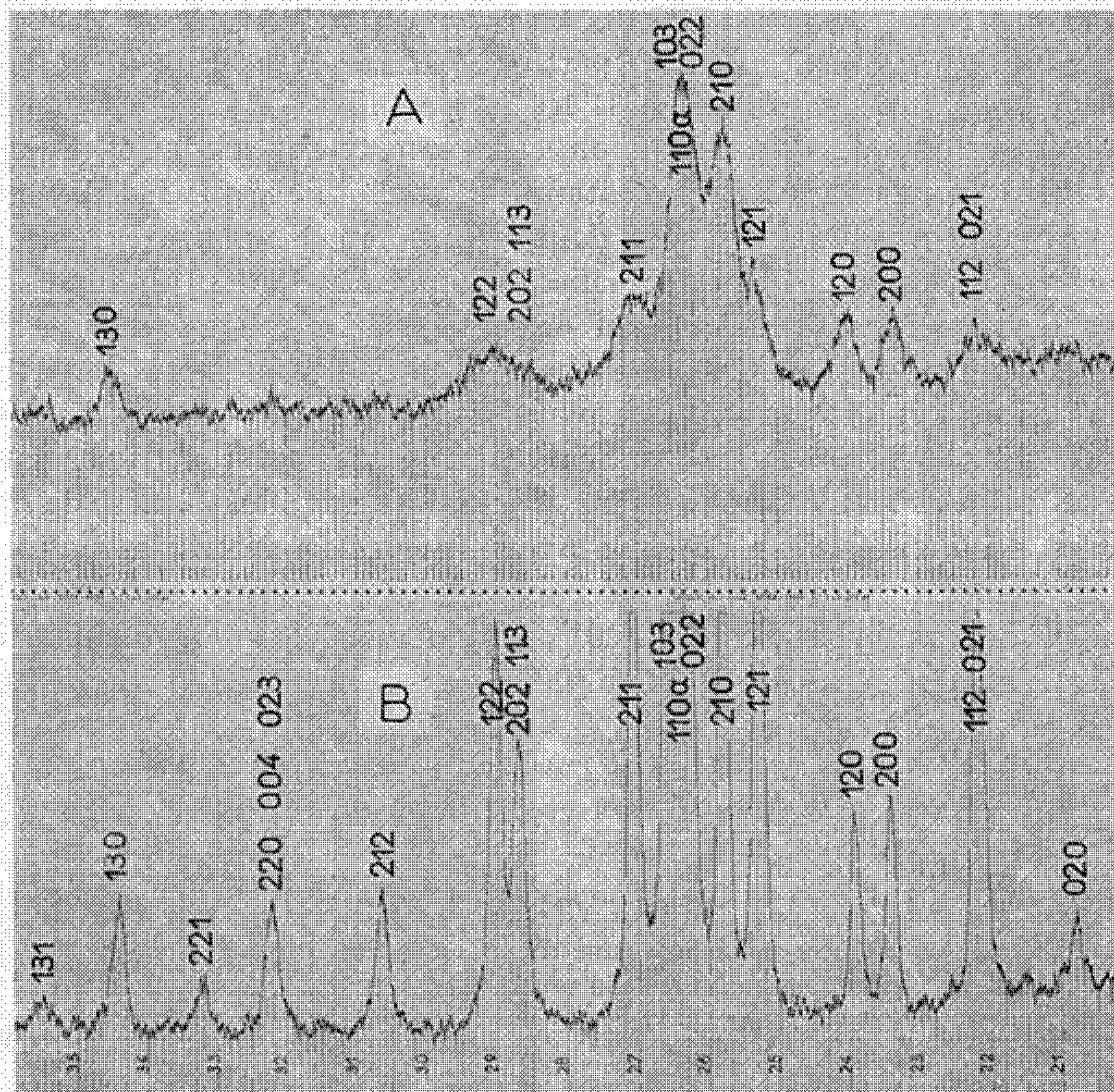


Fig. 1. — Diffraction des rayons X sur les carbures extraits :

A : après revenu jusqu'à 400°C; B : après revenu jusqu'à 580°C.

de carbure ε par microdiffraction électronique en utilisant un faisceau qui touche un nombre très limité de particules voisines qui ont très fréquemment la même orientation.

Nous avons élaboré, au four à induction de fusion et de coulée sous vide, un alliage Fe-C-Si à 1,75 C % et 0,54 Si %. Après une austénitisation de 20 mn à 1130°C, nos alliages sont trempés d'abord à l'eau jusqu'à 20°C puis immédiatement dans l'azote liquide. La température de décomposition totale du carbure ε, déterminée par dilatométrie différentielle en température croissant à raison de 300°C/h, est de 400°C.

Nous avons comparé les clichés de diffraction des rayons X obtenus sur les carbures extraits à l'aide du nital à 40 % après revenu de l'alliage en température croissante jusqu'à 400°C (*fig.* 1 A) et jusqu'à 580°C (*fig.* 1 B). Les raies (*kh*0) de la cémentite que nous définissons dans la maille $a = 4,52$ Å, $b = 5,09$ Å, $c = 6,74$ Å sont beaucoup plus intenses en valeur relative dans le cas du revenu jusqu'à 400°C. Cet effet est dû à ce qu'à cette température la cémentite se présente sous la forme de plaquettes très minces dans la direction [001]. Le recuit jusqu'à 580°C fait coalescer ces plaquettes sous la forme de particules équiaxes pratiquement sphériques. Nous avons pu suivre tous les intermédiaires de cette évolution.

Si les clichés de microdiffraction électronique obtenus sur les particules équiaxes de cémentite résultant du revenu jusqu'à 580°C s'interprètent parfaitement, ceux que donnent les lamelles formées à 400°C présentent très souvent des anomalies si importantes qu'il est impossible de les rattacher au cliché normal de la cémentite ([4]). Cependant nous avons observé des positions de taches parfaitement correctes lorsque le faisceau incident est normal aux plans réticulaires réflecteurs.

La succession des clichés de la figure 2 permet de suivre la déformation du diffractogramme de taches au fur et à mesure que l'on s'écarte de cette position privilégiée (*fig.* 2 *a*). Nous avons montré, à partir des lignes de diffusion qui apparaissent sur les clichés lorsque le plan réflecteur fait un angle important avec le plan (001), que les nœuds du réseau réciproque sont très allongés dans la direction [001] (*fig.* 3). Ceci explique l'obtention

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 2. — *a, b, c, d* et *e*. — Microdiffraction des électrons.

(*a*) : Cliché correct de cémentite. Zone d'axe [$\bar{1}$01].
La ligne blanche indique l'axe de rotation.

(*b*), (*c*), (*d*), (*e*) : Clichés obtenus après rotation de — 10, — 20, + 10 et + 20° à partir de la position *a* (0°).

(*f*) : Micrographie électronique de la famille des carbures diffractants.
Le carré noir visualise la zone diffractant les électrons.

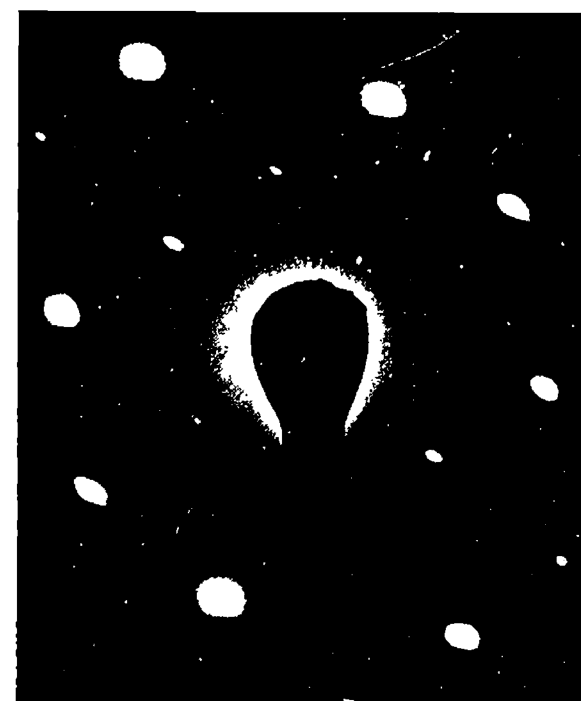
Fig. 3. — Microdiffraction des électrons : lignes de diffusion. Zone d'axe [100].



c (— 20°)



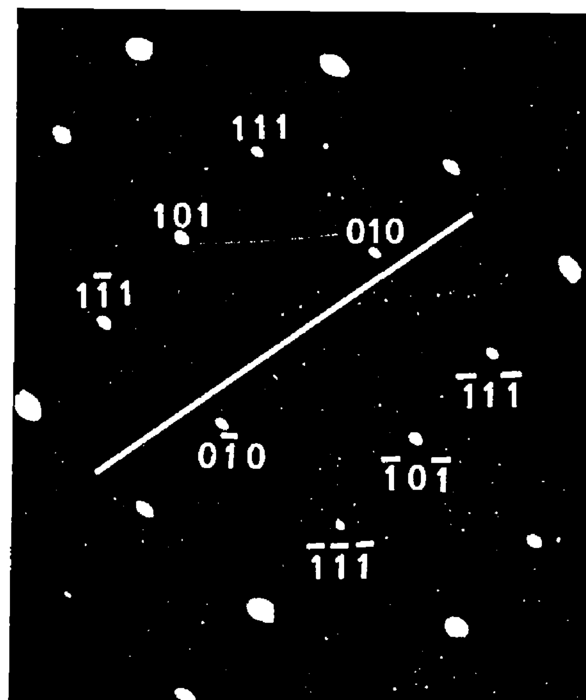
f



e (+ 20°)



b (— 10°)



a (0°)

Fig. 2.



d (+ 10°)

M. André Simon.

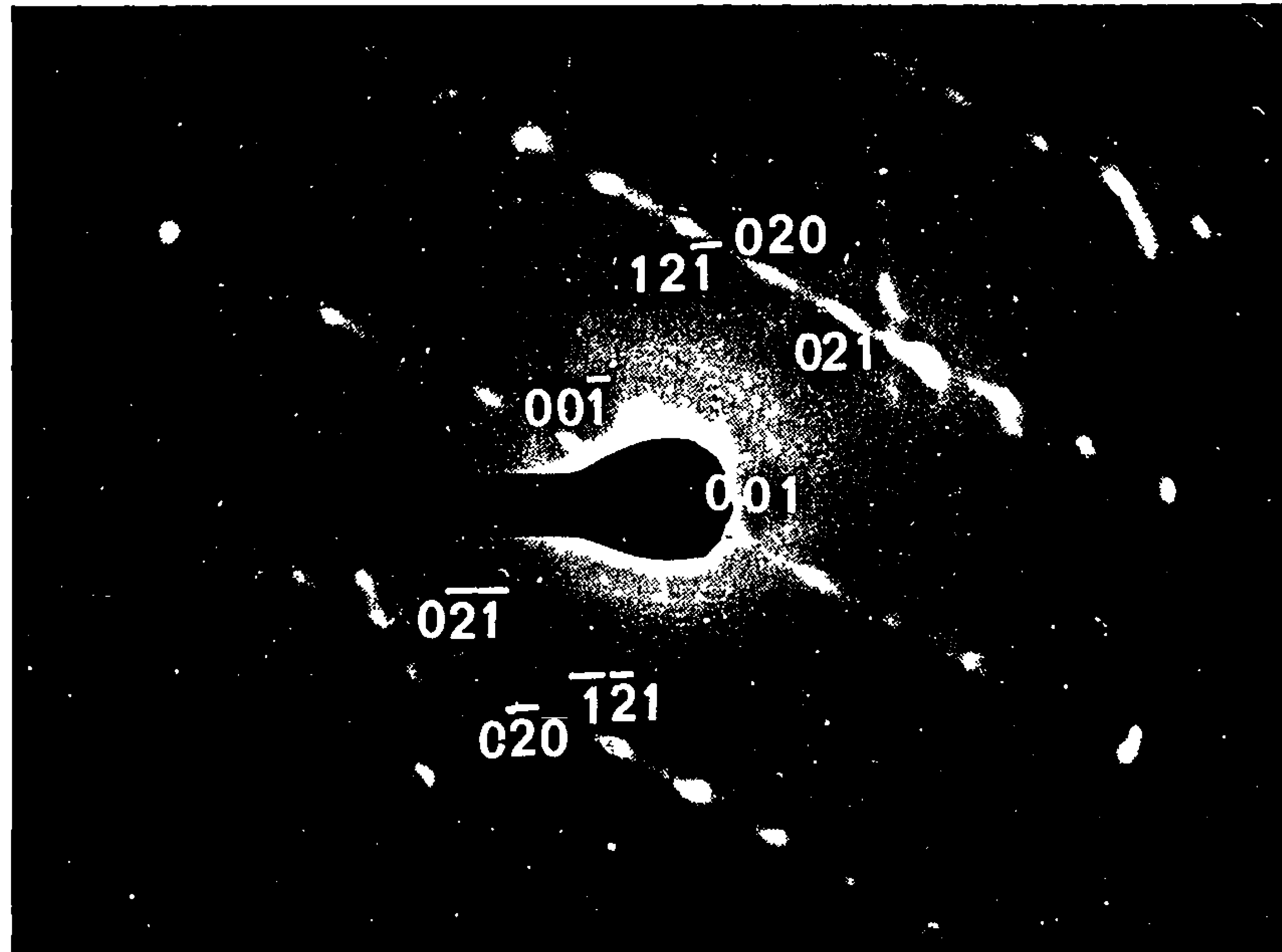


Fig. 3.

de clichés de diffraction même lorsque le faisceau d'électrons fait un angle élevé avec l'axe de zone du plan réflecteur.

La cémentite formée par décomposition du carbure ε contient un nombre important de défauts plans (001). Nous pensons qu'il s'agit de fautes d'empilement (001) qui seraient responsables de l'allongement des nœuds du réseau réciproque dans la direction [001]. Ce type de défauts est d'ailleurs très fréquemment rencontré dans la cémentite [(5), (6)].

(*) Séance du 25 mai 1970.

(1) K. H. Jack et S. Wild, *Nature*, 219, 1966, p. 248.
(2) J. Pomey, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 63, nº 6, 1966.
(3) P. Fau, *Thèse*, Nancy, 1966.
(4) S. Murphy, J. A. Whiteman et J. H. Woodhead, *International Symposium held by the Institute of metals*, Manchester, 1968.
(5) Z. Nishiyama, A. Koreeda et S. Katagiri, *Trans. J. I. M.*, 5, 1964.
(6) B. Schmitt, Communication personnelle.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C.N.R.S. sous le nº 26, Groupe de Métallurgie, E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation du chlorure de vinyle par un magnésien symétrique.* Note (*) de MM. **Alain Guyot** et **Jacques Mordini**, transmise par M. Marcel Prettre.

La polymérisation du chlorure de vinyle par le magnésien symétrique du tertiobutyle en milieu aliphatique conduit à un polymère linéaire possédant un groupe tertiobutyle à chacune des deux extrémités de la chaîne. Il n'y a donc pas transfert sur le solvant et les chaînes en croissance ne possèdent par le comportement d'un radical libre. L'addition de faibles quantités de tétrahydrofuranne ou de tétrachlorure de carbone suffit à provoquer ce transfert.

La plupart des systèmes catalytiques à base de composés organométalliques qui réussissent à polymériser le chlorure de vinyle se comportent, pour une faible part au moins, en générateurs de radicaux libres ([1]). Jusqu'à présent, seuls les systèmes constitués par les alcoyles lithium en milieu hydrocarboné aliphatique [([2]), ([3])] semblent relever d'un mécanisme ionique, du fait que la masse moléculaire augmente avec la conversion. Les résultats dépendent cependant fortement du milieu solvant et le rendement est fortement abaissé en milieu benzénique et devient pratiquement nul si l'on introduit un éther ([4]).

Nous avons cherché à voir si des résultats analogues pouvaient être obtenus avec les composés magnésiens. Il a déjà été montré que le chlorure de tertiobutyle magnésium, dans l'éther éthylique ou dans le tétrahydrofuranne (THF), conduit à un haut polymère formé selon un processus radicalaire accompagné d'oligomères qui proviennent plus probablement d'une polymérisation ionique ([5]). Cependant, la désolvatation du magnésien mixte tertiobutylique ou la synthèse directe du magnésien symétrique en milieu hydrocarboné, ne sont pas possibles à cause de la faible stabilité thermique de ces composés ([6]). Une méthode de synthèse convenable a été cependant publiée très récemment par Kamiensky ([7]). Elle consiste en une réaction d'échange entre le tertiobutyllithium et le chlorure de magnésium préalablement activé.

Le ditertiobutyle magnésium ainsi préparé a été utilisé pour amorcer la polymérisation du chlorure de vinyle dans l'heptane, à 25°C, avec un rapport amorceur sur monomère voisin de 3.10^{-2}, en l'absence ou en présence d'additifs introduits dans le milieu quelques instants après le démarrage de la réaction, et en quantité stœchiométrique avec le magnésien. Les résultats sont rassemblés dans le tableau.

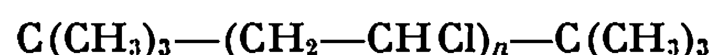
Dans les quatre cas considérés, l'étude cinétique montre qu'il n'y a pas de période d'induction analogue à celle que l'on observe en milieu THF si l'amorceur est le magnésien symétrique obtenu par addition de dioxanne sur le magnésien mixte ([8]). Rappelons que ce dernier système donne un polymère identique à celui obtenu avec le magnésien mixte (B). Le poly-

TABLEAU.

Expérience.	Magnésien.	Additifs.	Solvant.	Durée (h).	Rdt (%).	η, dL/g. 25 °C, THF.
A.........	$(t\text{-Bu})_2Mg$	–	Heptane	8	10	0,22
B.........	t-BuMgCl	–	THF	20	30	0,10
C.........	$(t\text{-Bu})_2Mg$	THF	Heptane	24	5	0,15
D.........	$(t\text{-Bu})_2Mg$	CCl_4	»	(*)	90	0,30

(*) Quelques minutes.

mère préparé avec le magnésien symétrique dans l'heptane possède une masse moléculaire viscosimétrique nettement plus élevée. Par osmométrie, on trouve $\overline{M}_n = 12\,800$. Le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) montre, par l'absence du triplet à 6,45 τ, que le polymère ne comporte pas d'extrémités du type $—CH_2Cl$, mais que les groupes t-Bu (9,1 τ) sont toujours présents. Le calcul de la masse moléculaire moyenne en nombre effectué en admettant que le polymère possède un groupe tertiobutyle à chacune des deux extrémités de la chaîne donne $\overline{M}_n = 10\,000$, valeur voisine de celle trouvée par osmométrie. Le polymère possèderait alors la formule



$$C(CH_3)_3—(CH_2—CHCl)_n—C(CH_3)_3$$

alors que celui préparé en milieu THF répond à la formule



$$C(CH_3)_3—(CH_2—CHCl)_n—CH_2—CH_2Cl.$$

L'introduction d'une faible quantité de THF (expérience C) suffit à faire apparaître les groupes $—CH_2Cl$ dans le spectre RMN. Le masse moléculaire diminue sans toutefois atteindre la valeur obtenue avec le magnésien mixte en milieu THF. Ceci est normal si l'on remarque que, dans le cas du magnésien mixte, la limitation de la masse moléculaire est due à une réaction de transfert sur le solvant ([5]).

Si l'on introduit une petite quantité de CCl_4 (expérience D) les résultats sont très différents. La polymérisation s'effectue très rapidement en quelques minutes avec un fort dégagement de chaleur. Dans le spectre RMN du produit, on remarque les signaux caractéristiques des groupes tertiobutyles (9,1 τ), des groupes $—CH_2Cl$ (6,45 τ) et des structures terminales $—CH_2—CCl_3$ (6,7 τ). Le spectre infrarouge confirme la présence du groupe $—CCl_3$ par la présence d'une bande à 765 cm^{-1}. La masse moléculaire est plus élevée que dans les autres cas; elle est intermédiaire entre celles que l'on obtient dans une polymérisation radicalaire amorcée par des peroxydes respectivement dans l'heptane ($\eta = 0,39$) et dans le CCl_4 ($\eta = 0,23$) ([5]).

Il est vraisemblable que dans les expériences C et D la polymérisation s'est effectuée selon un mécanisme radicalaire où les radicaux libres ont été produits, soit par scission homolytique du magnésien solvaté par

le THF, soit par réaction du CCl_4 sur le magnésien. Dans les deux cas, les additifs introduits ont joué leur rôle d'agent de transfert, de même que l'heptane. En revanche le mécanisme de la polymérisation effectué dans l'expérience A reste plus difficile à déterminer. Il est possible cependant d'affirmer, du fait de l'absence totale de transfert sur le solvant, que les chaînes en croissance ne comportent pas un radical libre à leur extrémité. Plus vraisemblablement cette dernière reste soumise à l'influence d'un résidu $Mg—C(CH_3)_3$ qui, lors de la réaction d'arrêt cède son groupe tertiobutylique. Cependant, il a été observé que, en fin de polymérisation, le magnésium est sous forme de chlorure, ce qui implique la participation du monomère. Il apparaît aussi que la situation est très voisine de celle observée avec le tertiobutyllithium dans l'heptane. Dans les deux cas, le métal est obtenu sous forme de chlorure et les spectres RMN des polymères sont strictement comparables. Il convient de remarquer que, en milieu hydrocarboné aliphatique, les deux composés organométalliques sont associés : le tertiobutyle lithium sous forme tétramère ([9]) et le ditertiobutyle magnésien sous forme dimère ([10]). Des expériences complémentaires restent cependant nécessaires pour vérifier cette analogie et préciser le mécanisme de la polymérisation.

Le Docteur Pham Quang Tho a obtenu les spectre RMN et Mlle G. Lhuillier a mesuré les masses moléculaires.

(*) Séance du 31 août 1970.

([1]) G. Talamini et E. Peggion dans G. E. Ham, *Vinyl Polymerization*, Part I, Marcel Dekker Inc., New York, 1967, p. 331-364.

([2]) V. G. Gasan-Zade, V. V. Mazurek et V. P. Sklizkova, *Vysokomolek. Soedin.*, A, 10, 1968, p. 479.

([3]) V. Jisova, M. Kolinsky et D. Lim, *J. Polymer. Sci.*, Part A 1, 8, 1970, p. 1525.

([4]) J. Furukava, T. Tsuruta, Y. Fujita et A. Kawaski, *J. Chem. Soc.*, Japan, Ind. Sect., 63, 1960, p. 645.

([5]) A. Guyot et J. Mordini, 7e *Microsymposium de Prague sur les Macromolécules*, Prague, 1970, Communication no B 2.

([6]) D. Bryce Smith et G. F. Eox, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1175.

([7]) C. V. Kamiensky et J. F. Eastham, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 1116.

([8]) Le Doan Trung, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 262.

([9]) T. L. Brown, *Adv. in Organometallic Chem.*, 3, 1965, p. 365.

([10]) C. V. Kamiensky, *Thèse*, University of Tennessee, 1967.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Données cristallographiques sur le composé* $CaCl_2$, $4CH_3OH$. Note (*) de M. **Henry Brusset**, Mmes **Hélène Gillier-Pandraud** et **Michèle Philoche-Levisalles**, présentée par M. Paul Bastien.

La structure du solvate $CaCl_2$, $4CH_3OH$ est déterminée par diffraction des rayons X sur monocristaux. L'hypothèse de l'isomorphisme de $CaCl_2$, $4CH_3OH$ et $CoCl_2$, $4CH_3OH$ est envisagée.

Dans le cadre d'études physicochimiques de solutions d'halogénures métalliques dans des solvants non aqueux, entreprises au Laboratoire de Chimie systématique depuis plusieurs années, nous avons envisagé le système chlorure de calcium-méthanol et en particulier la détermination de la structure cristalline du solvate $CaCl_2$, $4CH_3OH$, composé qui cristallise à température ambiante.

La préparation du solvate est effectuée à partir de produits de départ déshydratés avec soin : le chlorure de calcium a été chauffé jusqu'à la fusion sous courant de gaz chlorhydrique sec, le méthanol a été desséché sur magnésium et distillé sous courant d'azote sec.

Le solvate $CaCl_2$, $4CH_3OH$ est préparé par évaporation isotherme à température ambiante d'une solution non saturée de chlorure de calcium dans le méthanol, la cristallisation étant effectuée dans un dessiccateur placé à l'intérieur d'une boîte à gants bien anhydre. Les cristaux se présentent sous forme de plaquettes incolores allongées. Ils sont hygroscopiques et efflorescents. Pour l'enregistrement des diagrammes de diffraction, les cristaux ont été enrobés d'huile de nujol et coincés dans des capillaires en verre de Lindemann, toutes les manipulations étant effectuées dans la boîte à gants.

Les caractéristiques ont été déterminées à l'aide des méthodes de cristal tournant et de Weissenberg; l'examen des clichés montre que ce composé cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 8,20\ \text{Å} \pm 0,02; \quad b = 7,36\ \text{Å} \pm 0,02; \quad c = 10,44\ \text{Å} \pm 0,02;$$
$$\beta = 102^\circ \pm 0^\circ,5; \quad V = 618 \pm 5\ \text{Å}^3.$$

Il est intéressant de noter que les cristaux étudiés aux rayons X étaient en forme d'aiguilles et que cette direction d'allongement principal ne correspond à aucun des axes de la maille et n'est pas parallèle aux plans de glissement.

Les lois d'extinction observées :

$$0\ k\ 0, \quad k = 2n,$$
$$h\ 0\ l, \quad l = 2n,$$

nous ont permis de déterminer le groupe spatial sans ambiguïté : $P\ 2_1/c$.

La densité expérimentale est 1,28 $\pm$ 0,01 g/cm^3; on en déduit que le réseau comporte deux molécules par maille. La densité théorique est alors 1,279.

Les atomes de calcium et de chlore ont été localisés par l'interprétation de la projection xOz de la fonction de Patterson et de projections généralisées de celle-ci.

Le calcium est situé en position spéciale, le chlore en position générale. Les coordonnées des atomes de l'unité asymétrique exprimées en fraction de bord de maille sont

	x.	y.	z.
Ca....................	0	0	0
Cl....................	0,191	0,468	0,320

Cette étude de projections de Patterson et de densité électronique nous a permis de voir une grande similitude entre la structure de $CaCl_2, 4CH_3OH$ et celle de $CoCl_2, 4CH_3OH$ [1].

En effet, ces deux solvates de chlorures métalliques cristallisent avec le même nombre de molécules de méthanol, ont le même groupe spatial, des paramètres très voisins et des positions similaires du métal ainsi que de l'halogène.

C'est pourquoi nous pouvons envisager l'hypothèse que ces solvates sont isomorphes pour un premier cycle d'affinement.

(*) Séance du 10 août 1970.

[1] H. Brusset, Mmes H. Gillier-Pandraud et I. Bkouche-Waksman, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, p. 3683.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie systématique, 24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Dissociation de quelques solvates d'halogénures cobalteux.* Note (*) de Mme ITKA BKOUCHE-WAKSMAN, présentée par M. Georges Champetier.

Les mesures de tensions de dissociation et le calcul des fonctions thermodynamiques correspondantes ont été effectués pour les solvates suivants : $CoCl_2, 2H_2O$, $CoCl_2, H_2O$, $CoCl_2, CH_3OH$, $CoBr_2, 6CH_3OH$.

Ce travail est effectué dans le cadre de l'étude des composés d'addition des halogénures cobalteux avec l'eau et le méthanol [(1) à (5)].

Les tensions de dissociation et quelques grandeurs thermodynamiques de certains hydrates des halogénures cobalteux et des solvates avec le méthanol ont été publiées [(6) à (10) et (5)].

La littérature [(11) à (24)] n'indique pas de composé intermédiaire entre $CoCl_2, 2H_2O$, $CoCl_2, H_2O$ et $CoCl_2$. Nos travaux antérieurs (4) complétés par des thermolyses sur thermobalance Linseis n'ont pas montré l'existence d'un sous-solvate de $CoCl_2, CH_3OH$. Les cristallisations à températures supérieures à la fusion incongruente de $CoBr_2, 6CH_3OH$ (38,7°C), ainsi que les décompositions de ce solvate par évaporation de méthanol à température ambiante, nous ont montré, après analyse par gravimétrie du brome et spectrographie X, que le sous-solvate immédiat de $CoBr_2$, $6CH_3OH$ est $CoBr_2, 3CH_3OH$ en accord avec Lloyd et coll. (10).

Par chauffage des solvates secs dans une enceinte préalablement vide on obtient les équilibres suivants :

(1) $CoCl_2, 2H_2O$ (solide) $\rightleftharpoons$ $CoCl_2, H_2O$ (solide) + H_2O (gaz),
(2) $CoCl_2, H_2O$ (solide) $\rightleftharpoons$ $CoCl_2$ (solide) + H_2O (gaz),
(3) $CoCl_2, CH_3OH$ (solide) $\rightleftharpoons$ $CoCl_2$ (solide) + CH_3OH (gaz),
(4) $CoBr_2, 6CH_3OH$ (solide) $\rightleftharpoons$ $CoBr_2, 3CH_3OH$ (solide) + $3CH_3OH$ (gaz).

La pression mesurée est la pression de dissociation des solvates figurant au membre de gauche sauf pour l'équilibre (4), où pour $t > 38,7°C$, la pression mesurée est la tension de vapeur de la solution saturée de $CoBr_2$, $3CH_3OH$ dans le méthanol.

PRÉPARATION DES SOLVATES ET MODE OPÉRATOIRE. — La pureté est contrôlée par spectrographie X (anticathode de cobalt) et analyse gravimétrique de l'halogène (précision : 1 %). Les solvates sont obtenus par — *$CoCl_2, 2H_2O$:* déshydratation de $CoCl_2, 6H_2O$ à 60°C sur chlorure de calcium pendant une semaine; *$CoCl_2, H_2O$:* déshydratation du dihydrate à 80°C sur anhydride phosphorique pendant une semaine; *$CoCl_2$, CH_3OH :* décomposition isotherme de $CoCl_2, 2CH_3OH$ à 50°C sous courant d'azote sec dans la thermobalance Adamel 59 type 2 (4). L'analyse donne en fait $CoCl_2, nCH_3OH$ avec $n = 1,09 \pm 0,03$; *$CoBr_2$, $6CH_3OH$*: cristallisation à température ambiante à partir d'une solution

TABLEAU I.

Spectres de diffraction aux rayons X.

$CoBr_2, 6CH_3OH$.

$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	δd (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	δd (Å).
30.......	6,99	0,06	30.......	2,31	0,00
100.......	4,02	0,01	20.......	2,00	0,00
50.......	3,48	0,01	10.......	1,93	0,01
60.......	3,11	0,02	15.......	1,85	0,01
55.......	2,46	0,01			

$CoCl_2, H_2O$.

$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	δd (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	δd (Å).
70.......	7,02	0,06	30.......	2,689	0,006
100.......	5,67	0,04	45.......	3,484	0,006
25.......	4,42	0,02	30.......	2,320	0,003
30.......	3,485	0,007	25.......	2,232	0,003
20.......	3,162	0,005	20.......	1,867	0,005
50.......	2,849	0,008	45.......	1,775	0,003

saturée du bromure anhydre dans le méthanol absolu. Sa densité, déterminée par flottation est égale à $1,75 \pm 0,01$. Le tableau I présente les spectres moyens de diffraction aux rayons X pour $CoCl_2, H_2O$ et $CoBr_2, 6CH_3OH$ établis respectivement à partir de quatre et six spectres; ceux des autres solvates sont donnés dans la littérature [(4), (25)].

L'appareil de mesure des tensions de vapeur a déjà été décrit (5). Pour $CoCl_2, 2H_2O$ l'équilibre n'était atteint parfois qu'au bout de 70 h. Les mesures ont été effectuées, par élévation puis par abaissement de température sur quatre, trois et six manomètres respectivement pour les équilibres (1), (2) et (3), puis (4).

RÉSULTATS. — Les résultats des mesures, par élévation de température uniquement sont présentés dans le tableau II. L'écart entre les différents manomètres, de l'ordre de 1 mm de mercure pour les équilibres (2) et (4), atteint parfois 6 mm pour les équilibres (1) et (3). Pour tous les équilibres étudiés les mesures par abaissement et élévation de température ne coïncident pas. A température ambiante, l'équilibre s'établit en une quinzaine de jours. La faible vitesse d'établissement de l'équilibre et la différence de granulométrie entre les échantillons peuvent expliquer les écarts observés.

Le calcul des grandeurs thermodynamiques a été effectué en admettant que les vapeurs de l'eau et du méthanol sont assimilables à un gaz parfait.

La variation linéaire de $\log p$ en fonction de $1/T$ pour l'intervalle des températures données au tableau III montre que l'enthalpie standard ΔH^0 est indépendante de la température.

TABLEAU II.

Tensions de dissociation en pascals, ΔG_T^0 en cal/mole et $\delta(\Delta G_T^0)$ en %.

$CoCl_2, 2H_2O$.

$t \pm 0,1$ °C...	36,0	47,0	56,5	66,7	77,6	86,7	97,6	112,4	115,0	118,0	119,7	–	–	–	–
p...........	300	360	510	900	2000	3400	6300	16700	19200	21900	24130	–	–	–	–
ΔG_T^0........	3600	3600	3470	3200	2740	2440	2040	1380	1282	1192	1120	–	–	–	–
$\delta(\Delta G_T^0)$.....	7	7	1,2	6,8	3,7	3,7	3,4	1,5	0,7	0,5	0,03	–	–	–	–

$CoCl_2, H_2O$.

$t \pm 0,1$ °C...	36,5	45,4	55,5	66,1	78,2	87,8	97,1	107,6	116,8	127,0	137,0	146,0	151,5	158,0	–
p...........	93	120	160	240	390	690	1090	1560	2880	4490	7300	11430	17400	19600	–
ΔG_T^0........	4280	4270	4220	4070	3890	3580	3330	3160	2760	2480	2140	1820	1480	1409	–
$\delta(\Delta G_T^0)$.....	1,5	0,2	0,7	1,7	1,7	2,0	1,2	1,4	0,7	0,5	0,8	0,5	0,5	0,4	–

$CoCl_2, CH_3OH$.

$t \pm 0,1$ °C...	24,6	34,6	44,8	54,1	65,4	74,5	87,3	98,1	108,5	119,7	125,4	–	–	–	–
p...........	130	170	230	440	990	1700	7100	8100	14700	22600	26800	–	–	–	–
ΔG_T^0........	3900	3900	3840	3540	3110	2820	1730	1710	1460	1170	1060	–	–	–	–
$\delta(\Delta G_T^0)$.....	4,4	5,0	4,0	3,2	0,9	3,9	4,0	4,3	1,6	1,8	1,8	–	–	–	–

$CoBr_2, 6CH_3OH$.

$t \pm 0,1$ °C...	—1,7	—0,8	5,0	9,5	15,3	19,7	25,4	27,9	36,4	37,7	42,5	44,9	48,0	50,4	55,7
p/10........	70	73	121	175	277	389	599	730	1294	1414	1730	1930	2119	2332	2790
ΔG_T^0........	8100	8000	7350	6850	6192	5690	5030	4730	3794	3644	–	–	–	–	–
$\delta(\Delta G_T^0)$.....	2,1	2,2	1,0	0,4	0,1	0,2	0,2	0,7	0,1	0,2	–	–	–	–	–

TABLEAU III.

Équilibre.	ΔS^0 (cal/deg/mole).	ΔH^0 (kcal/mole).
(1) entre 56,5 et 119,7°C.......	+ 39 ± 3	+16,5 ± 1,2
(2) » 66,1 » 158,0 ».......	+ 30 ± 3	+14,3 ± 1,3
(3) » 44,8 » 125,4 ».......	+ 37 ± 5	+15,5 ± 2,0
(4) » —1,7 » 37,7 ».......	+113 ± 6	+38,8 ± 1,7

Le calcul de l'cnthalpie libre standard $\Delta G_T^0 = - RT \operatorname{Log} Kp$, Kp étant la constante d'équilibre, montre que cette grandeur est linéaire en fonction de la température pour chacun des équilibres, dans les domaines de température envisagés ci-dessus. L'identification avec la relation $\Delta G_T^0 = - T\Delta S^0 + \Delta H^0$ conduit aux valeurs de ΔH^0 et de l'entropie $\Delta S^0 =$ Cte présentées toutes deux au tableau III.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) I. BKOUCHE-WAKSMAN, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 90, 1967, p. 151.
(2) H. BRUSSET, H. GILLIER-PANDRAUD et I. BKOUCHE-WAKSMAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3683.
(3) I. BKOUCHE-WAKSMAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3510.
(4) I. BKOUCHE-WAKSMAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4337.
(5) H. BRUSSET et I. BKOUCHE-WAKSMAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 54.
(6) I. H. DERBYE et V. YNGVE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1916, p. 1446.
(7) H. LESCŒUR, *Ann. Chim. Phys.*, 19, 1890, p. 544.
(8) J. BELL, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 459 et 1940, p. 72.
(9) *Selected values of chemical thermodynamic properties*, National Bureau of Standards, 1952.
(10) E. LLOYD, C. B. BROWN, D. G. R. BONNEL et W. J. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 662.
(11) A. ETARD, *Comptes rendus*, 113, 1891, p. 699.
(12) I. BERSCH, *Ber. Wien. Akad.*, 2, n° 56, 1867, p. 724.
(13) O. DE KONINCK, *Bull. Acad. roy. Belg.*, 6, 1904, p. 803 et 1170.
(14) A. NEUHAUS, *Chemie der Erde*, 5, Linck Festgabe, 1930, p. 578.
(15) A. BENRATH, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 220, 1934, p. 142.
(16) L. I. KATZIN et J. R. FERRARO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2752.
(17) H. W. FOOTE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 663.
(18) H. BASSET et I. SANDERSON, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 1835.
(19) H. BASSET et H. H. CROUCHER, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1791.
(20) A. HANTZSCH, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 159, 1927, p. 279; 166, 1927, p. 243.
(21) A. HANTZSCH et F. SCHLEGEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 159, 1927, p. 295.
(22) A. POTILITZIN, *Chem. Ber.*, 17, 1884, p. 277.
(23) R. COHEN-ADAD et J. SAÏD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 564.
(24) R. COHEN-ADAD, J. SAÏD, M. T. SAUGIER et A. SEBAOUN, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 962.
(25) Fiche A. S. T. M. n° 3-0786.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie systématique, 24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'amines β-alléniques primaires.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Dulcère**, **Maurice Santelli** et **Marcel Bertrand**, transmise par M. Henri Normant.

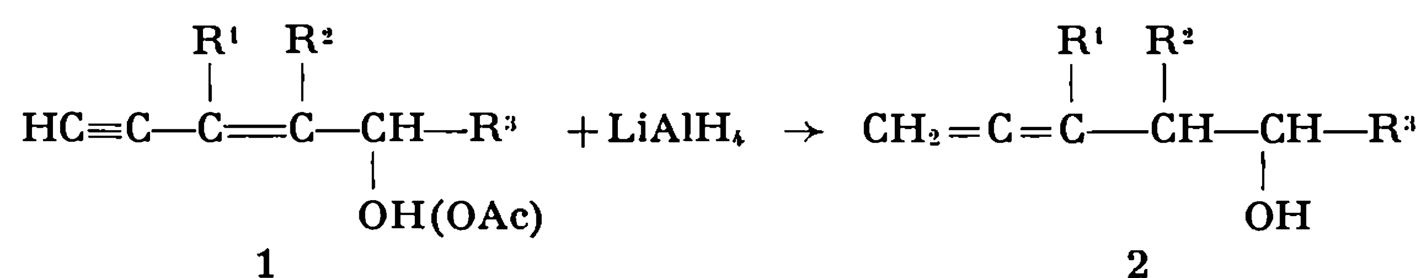
La réduction d'azido-1 ène-2 ynes-4 par $LiAlH_4$ conduit à des amines β-alléniques.

Malgré l'intérêt que devrait présenter l'étude de la réactivité des amines β-alléniques primaires, il ne semble pas que leur synthèse ait retenu l'attention des chimistes [1]. En effet, une seule amine β-allénique a, semble-t-il, été synthétisée à ce jour [2].

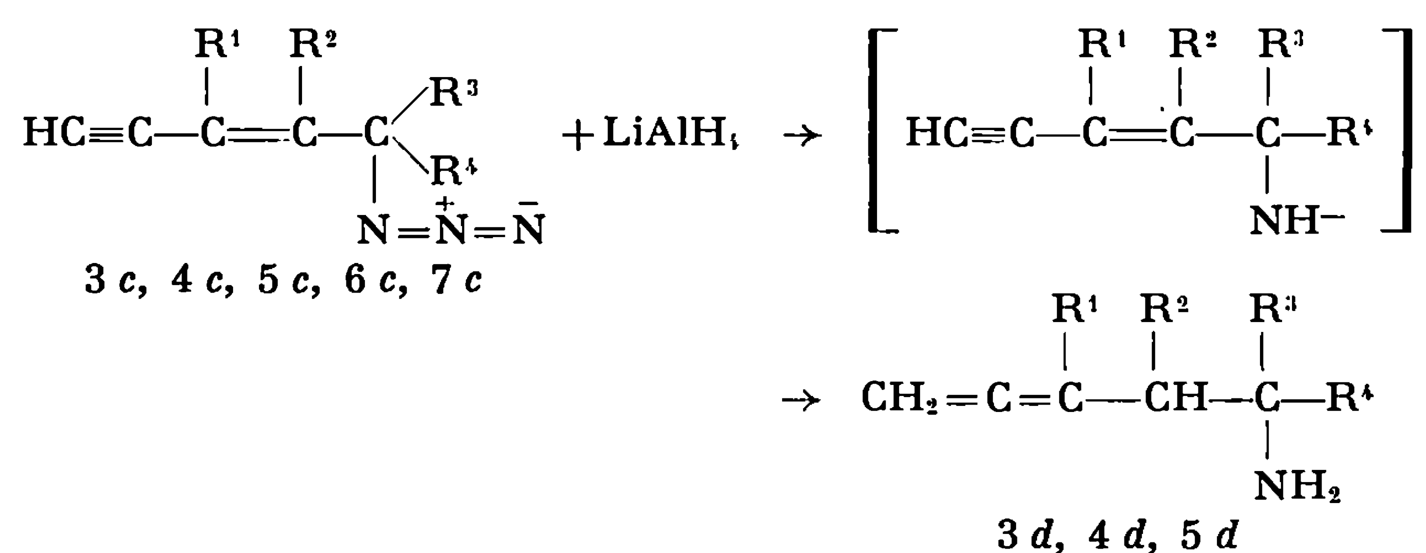
TABLEAU.

	$\underset{(e)}{CH_2}=C=\overset{(f)\,H}{C}-\underset{(c)}{CH_2}-\overset{CH_3\,(a)}{CH}(d)-\underset{(b)}{NH_2}$	$\underset{(c)}{CH_2}=C=\overset{(b)\,CH_3}{C}-\underset{(c)}{CH_2}-\overset{(d)}{CH_2}-\underset{(a)}{NH_2}$	$\underset{(f)}{CH_2}=C=\overset{(c)\,H_3C}{C}-\underset{(e)}{\overset{CH_3\,(b)}{CH}}-\overset{(d)}{CH_2}-\underset{(a)}{NH_2}$
É (°C/mm Hg)	46/22	45/20	45/8
n_D^{25}	1,4863	1,4672	1,4691
Infrarouge (cm^{-1}).			
ν (N—H)	3 360 F–3 300 F	3 370 F–3 300 F	3 370 F–3 300 F
δ (N—H)	1590 F	1590 F	1590 F
ω (=C<H / H)	845 FF	850 FF	848 FF
ν_{as} (C=C=C)	1959 F	1960 F	1959 F
RMN (δ en parties par million, référence interne T. M. S.).			
δ_{H_a}	1,05; doubl. $J_{ad} = 5,9$ Hz	1,0; sing.	1,05; sing.
δ_{H_b}	1,12; sing.	1,66; tripl. $J_{be} = 3,2$ Hz	0,98; doubl. $J_{be} = 6,4$ Hz
δ_{H_c}	2,03; multip.	2,05; multip.	1,68; trip. $J_{cf} = 2,9$ Hz
δ_{H_d}	2,95; sextup. $J_{ad} = J_{dc} = 5,9$ Hz	2,75; trip. $J_{cd} = 6,8$ Hz	2,60; doubl. $J_{de} = 6,7$ Hz
δ_{H_e}	4,63; multip. $J_{ec} = 2,7$ Hz	4,58; sextup. $J_{eb} = J_{ec} = 3,2$ Hz	–
δ_{H_f}	5,08; multip. $J_{cf} = 6,8$ Hz $J_{ef} = 5,9$ Hz	–	4,58; quadrup. $J_{cf} = 2,9$ Hz $J_{ef} = 1,9$ Hz

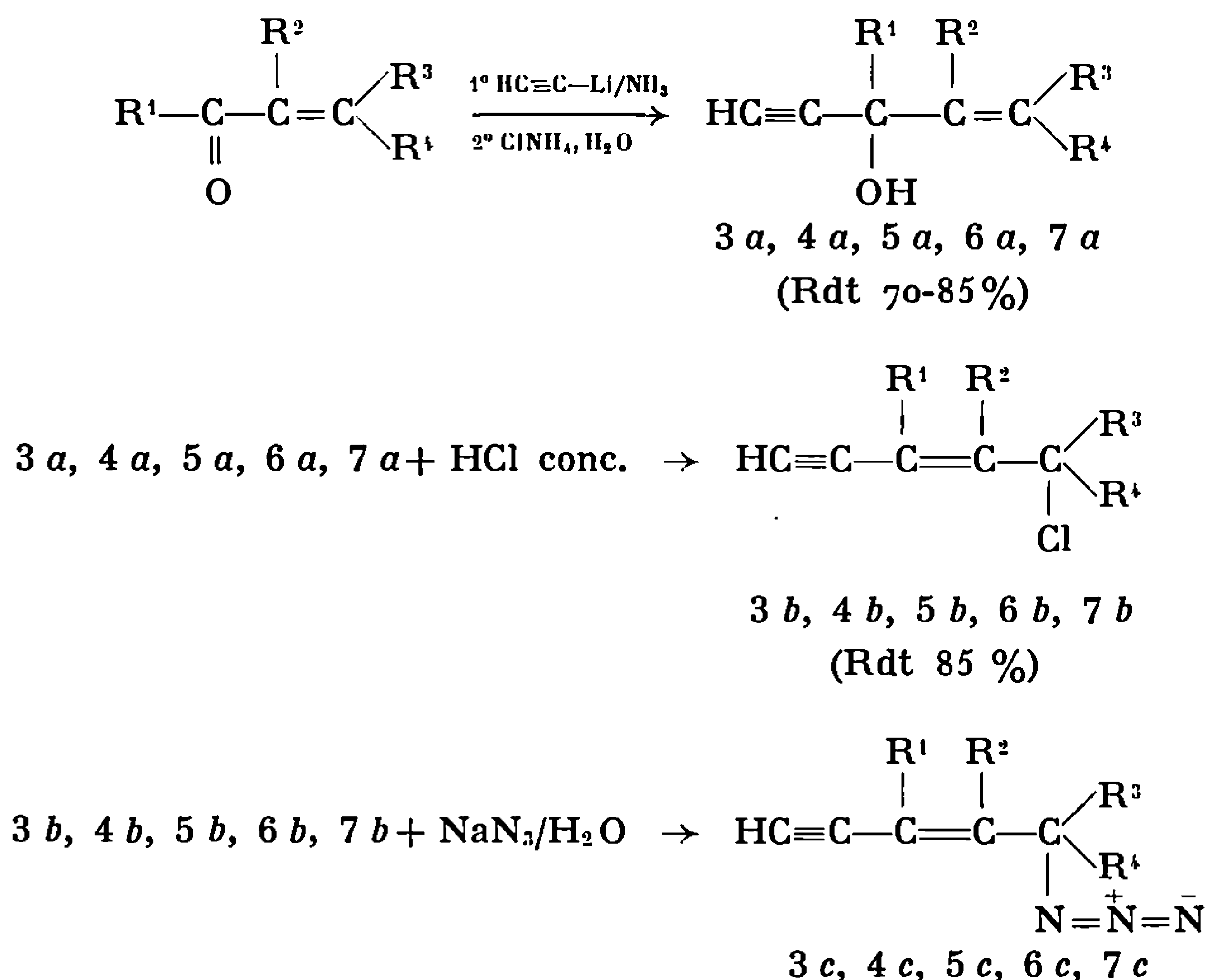
Or depuis les travaux de E. R. H. Jones, on sait que $LiAlH_4$ réduit les ène-2 yne-4 ols-1 1 en alcools β-alléniques 2 ([3]).



Cette réduction se produit également lorsque l'on traite les acétates correspondants ([4]). Il paraissait donc possible d'obtenir les amines β-alléniques en réduisant par $LiAlH_4$ un dérivé azoté convenablement choisi. Notre choix s'est porté sur les azido-1 ène-2 ynes-4 dont la préparation est aisée. C'est ainsi que nous avons pu synthétiser les amines alléniques 3 *d*, 4 *d* et 5 *d*, dont les propriétés physiques et les données spectrales sont rassemblées dans le tableau.



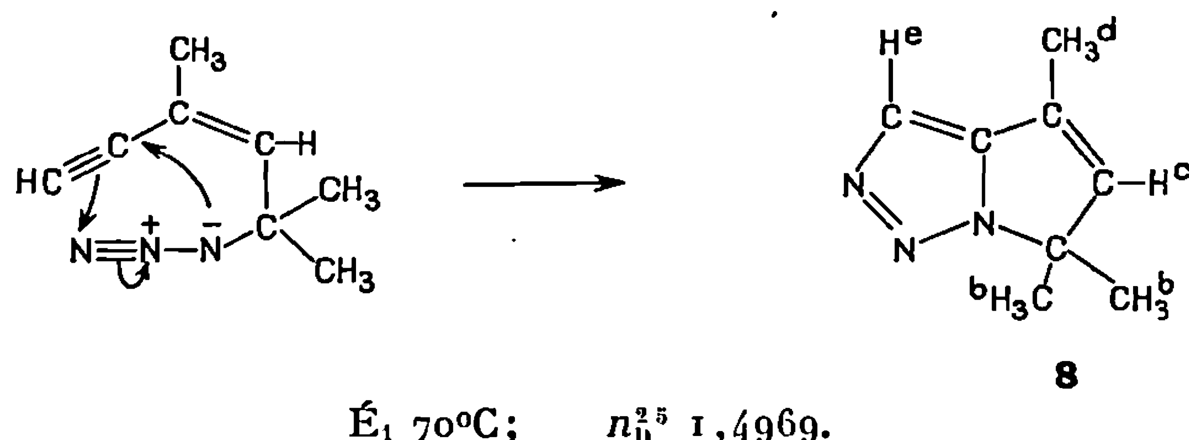
Les azido-1 ène-2 ynes-4 qui constituent les réactifs de base sont obtenus selon le schéma réactionnel suivant :



avec

$R^1=R^2=R^4=H$, $R^3=CH_3$ (3 *a, b, c, d*); $R^1=CH_3$, $R^2=R^3=R^4=H$ (4 *a, b, c, d*); $R^1=R^2=CH_3$, $R^3=R^4=H$ (5 *a, b, c, d*); $R^1=R^3=R^4=CH_3$, $R^2=H$ (6 *a, b, c*); R^1 et R^2 = —CH_2—$(CH_2)_2$—CH_2—, $R^3=CH_3$, $R^4=H$ (7 *a, b, c*).

Les azido-1 ène-2 ynes-4 sont traités par l'aluminohydrure de lithium à la température d'ébullition du mélange éther/THF (50/50). Ils sont relativement stables sauf le dérivé 6 *c* qui subit une addition dipolaire intramoléculaire de l'enchaînement azide sur la triple liaison, et donne un triazole 8.



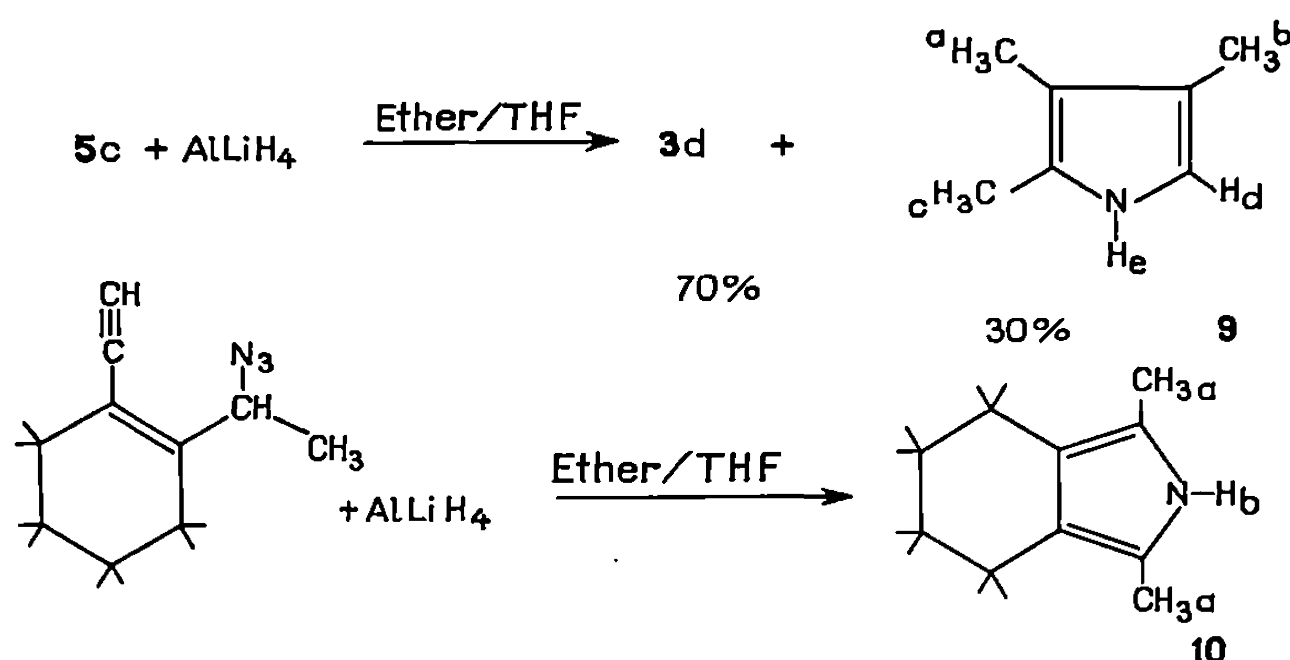
É₁ 70°C; n_D^{25} 1,4969.

Données spectroscopiques : pic moléculaire M/*e* = 149.

Infrarouge : ν (C=C) = 1615 cm^{-1}; ω (R_2C=CHR) = 815 cm^{-1}.

RMN : H_a et H_b singulet, $\delta = 1,61.10^{-6}$; H_c quadruplet, $\delta = 6,4.10^{-6}$; H_d doublet, $\delta = 2,11.10^{-6}$ ($J_{cd} = 1,8$ Hz); H_e singulet, $\delta = 7,4.10^{-6}$.

Les amines β-alléniques ne se forment que lorsque l'enchaînement ène-2 yne-4 n'est pas trop substitué (ce qui est le cas pour les dérivés 3, 4 et 5). Lorsque cette condition n'est pas remplie, on observe la formation de pyrroles qui sont, soit les produits mineurs (cas des dérivés 5), soit les produits majeurs de la réaction (cas des dérivés 7).



Propriétés physiques : pour 9, É₅ 62°C; n_D^{25} 1,5035; pour 10, É₁ 90°C; n_D^{25} 1,5225.

Données spectroscopiques :

Infrarouge de 9 : ν (N—H) = 3450 cm^{-1}; ν (C=C) = 1580 cm^{-1}; ω (=C—H) = 890-750 cm^{-1}.

Infrarouge de 10 : ν (N—H) = 3 400 cm^{-1} ; ν (C=C) = 1 590 cm^{-1}.

On note l'absence de la vibration hors du plan de l'enchaînement (=CH) dans l'intervalle 900-750 cm^{-1}.

RMN de 9 : H_a singulet, $\delta = 1{,}86.10^{-6}$; H_b doublet, $\delta = 1{,}91.10^{-6}$; H_c singulet, $\delta = 2{,}05.10^{-6}$; H_d singulet, $\delta = 2{,}05.10^{-6}$ (largeur à mi-hauteur : 5 Hz ; $J_{bd} = 1$ Hz) ; H_e massif, $\delta = 7{,}25.10^{-6}$ (largeur à mi-hauteur : 20 Hz).

RMN de 10 : H_a singulet, $\delta = 2{,}08.10^{-6}$; H_b massif, $\delta = 7{,}5.10^{-6}$ (largeur à mi-hauteur : 18 Hz).

Bien que cette méthode de synthèse soit difficilement applicable aux termes supérieurs, nous pensons qu'elle peut être utile pour résoudre certains problèmes et pour entreprendre l'étude de la désamination nitreuse d'amines β-alléniques diversement substituées.

(*) Séance du 27 juillet 1970.

(1) D. R. TAYLOR, *Chem. Rev.*, 67, n° 3, 1967, p. 317.
(2) M. HANACK et J. HAFFNER, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 1077.
(3) E. B. BATES, E. R. H. JONES et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 1854.
(4) W. OROSHNIK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4048.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S.* n° 109,
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, 13-*Marseille,* 3e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Boronates insaturés en position -2 : synthèse, isomérisation, condensation avec les dérivés carbonylés.* Note (*) de M. **Jacky Blais**, Mlle **Josette Soulié** et M. **Paul Cadiot**, présentée par M. Henri Normant.

Les boronates insaturés en -2 (allylique, allénique, etc.) peuvent être obtenus par condensation des magnésiens correspondants sur les borates d'alcoyle. Leur isomérisation spontanée ou catalysée par les acides de Lewis a été observée. La structure de leur chaîne insaturée est déterminée lors de la formation du sel tétracoordonné intermédiaire. Ils se condensent sur les dérivés carbonylés avec retournement de la chaîne insaturée.

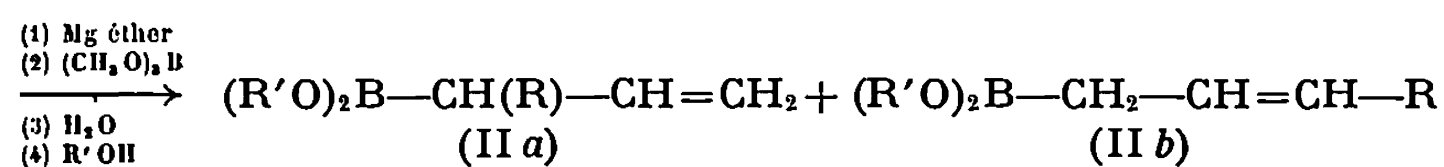
Divers boronates propargyliques et alléniques et un boronate allylique [([1]), ([2])] ont été préparés par synthèse organométallique à partir de borates d'alcoyle.

Quelques boronates allyliques ont été également obtenus par alcoolyse de trialcène-2 ylbores ([3]). Le composé crotylique ainsi formé présente une chaîne de structure linéaire.

La réaction des Grignard allyliques sur les borates d'alcoyle (— 60° durant quelques heures) fournit après hydrolyse et réestérification un mélange de deux boronates isomères (II *a*) et (II *b*) dans lequel le composé ramifié est majoritaire.

Par contre, avec le lithien préparé selon ([5]) il se forme uniquement le produit linéaire de stéréochimie *trans* dominante.

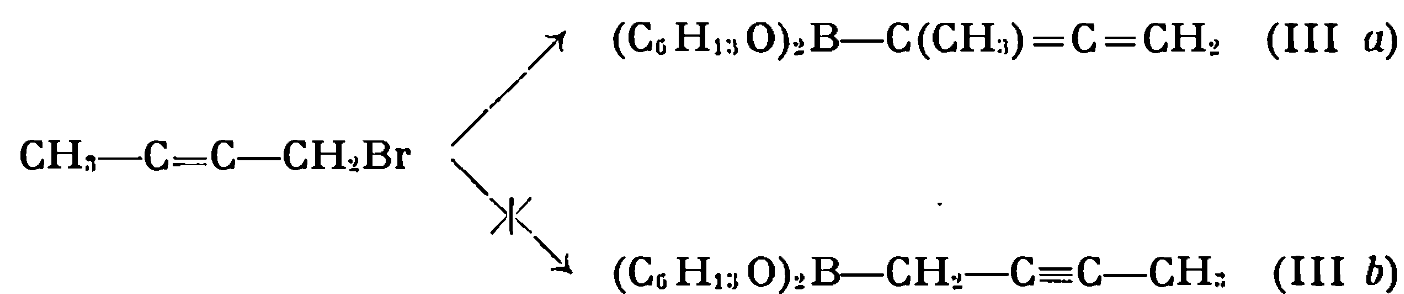




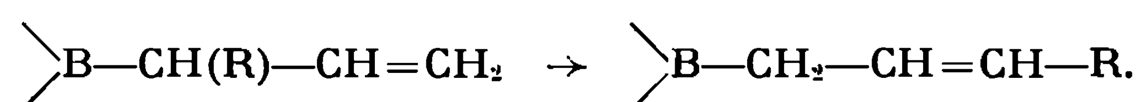
Bromures (I). R.	Métal.	R'.	Boronates (II). (II *a*) (*).	(II *b*) (*).	Rdt % global.	É (°C/mm Hg).
CH_3	Mg	n-C_6H_{13}	77	23	44	95-105/1
n-C_3H_7.....	Mg	n-C_4H_9	86	14	48	80-85/0,6
CH_3	Li	n-C_6H_{13}	0	100	36	105/1

(*) Par dosage RMN.

Dans les mêmes conditions à partir du magnésien du bromobutyne-2 on isole l'allénique ramifié (III *a*) (Rdt 25 %, $\acute{E}_{0,5}$ 95°) :



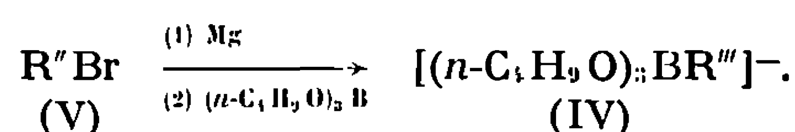
La chaîne ramifiée des boronates allyliques (II *a*) s'isomérise spontanément en chaîne linéaire, avec redistribution des substituants autour de l'atome de bore. La réaction est totale en quelques semaines :



Une observation semblable a déjà été publiée ([4]). La transformation est catalysée par les acides de Lewis : en présence de 10 % en poids de bromure de magnésium, elle s'effectue en 18 h à 55°. Ces dérivés insaturés du bore se trouvent donc relever du même type d'isomérisation que ceux de l'étain, du plomb ([10]) et de l'antimoine ([11]).

Il était essentiel pour comprendre le mécanisme de formation des boronates (II) et (III), de connaître la structure de la chaîne insaturée dans les sels tétracoordonnés (IV) intermédiaires. Pour des raisons de solubilité, ils ont été préparés à partir du borate de butyle. Après lavage au pentane, ils ont été étudiés par spectrographie moléculaire.

On constate que la nature des chaînes insaturées est déterminée (structure et proportions relatives des isomères) lors de la formation du sel tétracoordonné (IV) et n'évolue plus lors de sa transformation ultérieure en boronates (II) et (III) [*cf.* ([1]), ([2]) et résultats précédents] :



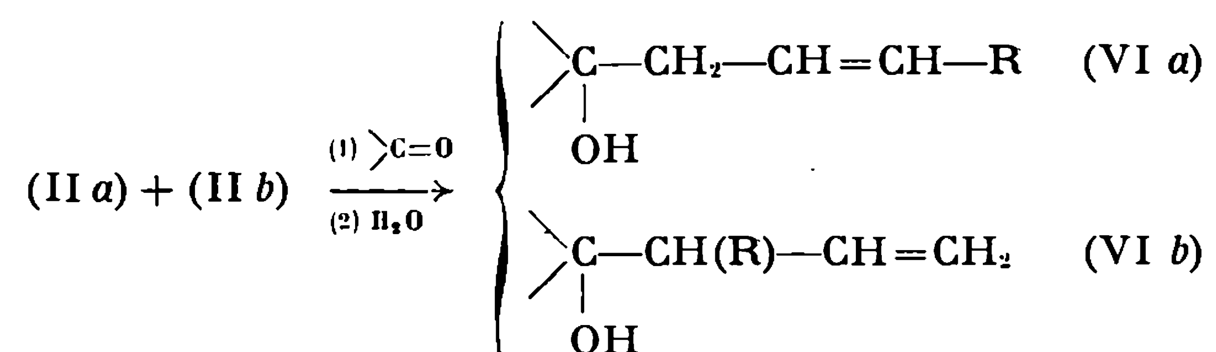
$$\underset{(V)}{R''Br} \xrightarrow[(2)\ (n\text{-}C_4H_9O)_3B]{(1)\ Mg} \underset{(IV)}{[(n\text{-}C_4H_9O)_3BR''']^-}.$$

Grignard des bromures (V).	Complexes tétracoordonnés : R'''.	Rdt %.
$HC—C—CH_2Br$..........	$CH=C=CH_2$	93,5
$CH_3C=C—CH_2Br$........	$C(CH_3)=C=CH_2$	97
$C_6H_5—C—C—CH_2Br$.....	$CH_2C=C—C_6H_5$	91
$CH_3—CH=CH—CH_2Br$...	$CH(CH_3)—CH=CH_2$ (73 %) $CH_2—CH=CH—CH_3$ (27 %)	92

La condensation des boronates d'allyle et de propargyle avec les dérivés carbonylés a déjà été examinée ([6]).

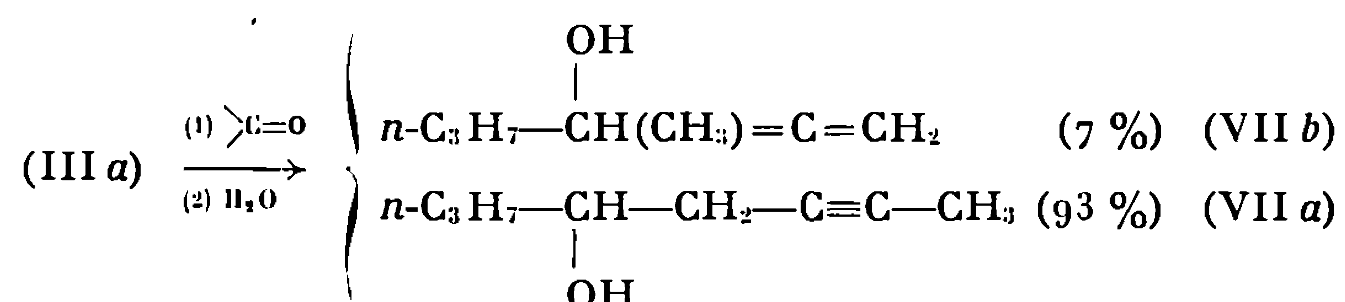
L'emploi de chaînes insaturées substituées devrait permettre de préciser la stéréochimie de ces condensations.

Elles sont réalisées à température ambiante avec le butyraldéhyde et la cyclohexanone (temps de réaction de l'ordre de 1 h) :



Boronates (II).					Alcools (VI) formés.		
Type.					Proportions relatives.		
(II *a*) (%).	(II *b*) (%).	R.	R'.	Dérivés carbonylés.	(VI *b*).	(VI *a*).	Rdt % global.
69	31	CH_3	n-C_6H_{13}	Butyraldéhyde	26	74	81
				Cyclohexanone	35	65	75
86	14	n-C_3H_7	n-C_4H_9	Butyraldéhyde	5	95	80
				Cyclohexanone	5	95	80
0	100	CH_3	n-C_6H_{13}	Butyraldéhyde	100	0	79
				Cyclohexanone	100	0	78

Le boronate (III *a*) fournit des résultats analogues avec le butyraldéhyde (Rdt global : 69 %) ; il ne réagit pas avec la cyclohexanone dans ces conditions :



Ces premiers résultats montrent que les alcools (VI) et (VII) se forment majoritairement avec retournement de la chaîne insaturée. Les proportions des isomères dans les boronates (II) et (III) et les alcools (VI) et (VII) respectivement sont comparables sans être totalement identiques.

Ces faits sont analogues à ceux qui ont été observés pour d'autres organométalliques insaturés en position -2 : Mg [(8), (9)] ; Al, Zn (7) ; Sn (12).

Une interprétation tenant compte de l'isomérisation (II *a*) ⇌ (II *b*) et (III *a*) ⇌ (III *b*) parallèlement à la condensation est en cours. Elle devrait permettre d'approcher le mécanisme de ces réactions.

(*) Séance du 31 août 1970.

(1) E. Favre et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1332.

(2) E. Favre et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3724.

(3) B. M. Mikhailov et coll., *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 123, 1968, p. 47.
(4) B. M. Mikhailov et V. F. Pozdnev, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1967, p. 1428.
(5) Ph. Miginiac et C. Bouchoule, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4136.
(6) E. Favre et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1543.
(7) M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 979.
(8) L. Miginiac-Groizeleau, Ph. Miginiac et Ch. Prévost, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3560.
(9) H. Felkin et C. Frajerman, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1045.
(10) M. Lequan et G. Guillerm, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 858 et 1001; M. Lequan, G. Guillerm et A. Jean, *Ibid.*, 268, série C, 1969, p. 1542.
(11) F. Lallemand, *Thèse*, Paris, 1968.
(12) Résultats non publiés du laboratoire.

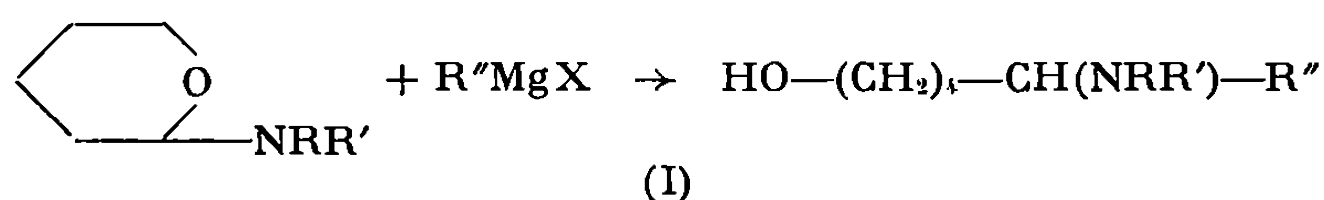
(*Laboratoire de Recherches*
de Chimie organique,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés d'alcools aminés-1.5.* Note de MM. **Jacques Brocard** et **Charles Glacet**, transmise par M. Henri Normant.

Les hydroxy-1 amino-5 alcanes à fonction amine secondaire sont obtenus avec un rendement de l'ordre de 90 % par réaction entre un organolithien et un α-amino-tétrahydropyranne. Ces aminoalcools peuvent être engagés dans des réactions de Mannich; ils peuvent être cyanoéthylés à l'atome d'azote ou à l'azote et à l'oxygène.

Depuis 1953 notre laboratoire étudie la préparation d'hydroxy-1 amino-5 alcanes, simples ou complexes, par réaction d'organométalliques sur les α-aminotétrahydropyrannes. L'un des buts que nous nous sommes fixés est d'obtenir des matières premières qui permettent d'accéder facilement aux pipéridines substituées en 1 et en 2.

Nous avons préparé de nombreux aminoalcools du type (I) par réaction des organomagnésiens sur les α-aminotétrahydropyrannes, exemple [(1), (2), (3)]. Malheureusement la réaction n'est pas absolument

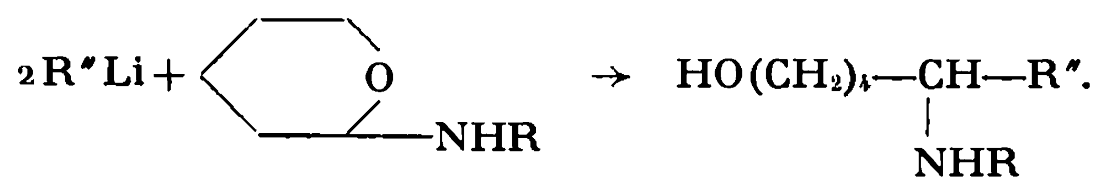


générale. Elle fournit d'excellents résultats à partir d'aminoépoxydes à fonction amine tertiaire; lorsque la fonction amine est secondaire les rendements sont encore très satisfaisants si cette fonction amine est aromatique [$R = C_6H_5$, $R' = H$ (4)] ou encore ($R =$ alcoyle ou allyle, $R' = H$) lorsque l'organomagnésien est allylique (1), allénique (1), ou aromatique (1). Dans les autres cas, qui sont les plus nombreux, les rendements atteignent péniblement 30 % après une mise au point laborieuse et la purification des aminoalcools est difficile.

Nous attribuons cet insuccès à deux causes. La formation préférentielle d'un amidure magnésien mixte (2) insoluble dans les éthers oxydes; ce solide peut être dispersé par addition de benzène (4), ce qui a permis d'obtenir les aminoalcools avec des rendements de l'ordre de 30 %. Malheureusement il semble bien que ce dérivé métallique de l'amino-tétrahydropyranne réagisse sur une deuxième mole d'aminoépoxyde, d'où la formation de diamines géminées dont on retrouve les produits de décomposition sous forme de résines basiques.

L'utilisation des organolithiens nous a permis d'obtenir les amino-alcools (I, $R' = H$) avec des rendements de l'ordre de 90 %. Le recours aux organolithiens nous a été suggéré par les deux considérations suivantes. Les amidures lithiens, comme les alcoolates, sont généralement

TABLEAU.



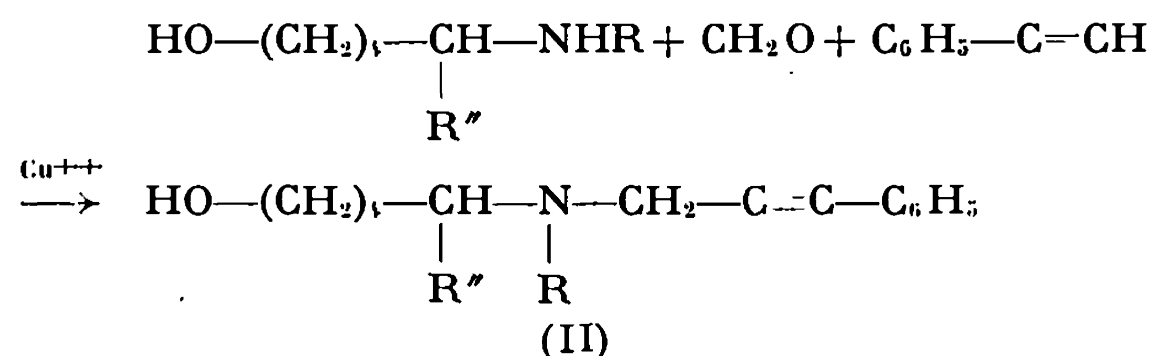
R″.	R.	Formule.	Rdt %.	É (°C/mm Hg).	n_D^{23}.
C_2H_5	CH_3	$C_8H_{19}NO$	91	$122/_{12}$	1,4575
C_2H_5	C_2H_5	$C_9H_{21}NO$	79	$86/_{0,8}$	1,4550
C_2H_5	n-C_3H_7	$C_{10}H_{23}NO$	93	$90/_{0,25}$	1,4546
C_2H_5	Isopropyle	$C_{10}H_{23}NO$	94	$123/_{10}$	1,4518
C_2H_5	Allyle	$C_{10}H_{21}NO$	81	$90/_{0,3}$	1,4666 [6]
C_2H_5	n-C_4H_9	$C_{11}H_{25}NO$	89	$88/_{0,1}$	1,4550 [4]
C_2H_5	n-C_5H_{11}	$C_{12}H_{27}NO$	91	$102/_{0,4}$	1,4560
n-C_3H_7	Allyle	$C_{11}H_{23}NO$	91	$89/_{0,3}$	1,4657 [1]
n-C_3H_7	n-C_4H_9	$C_{12}H_{27}NO$	89	$95/_{0,15}$	1,4551
n-C_4H_9	n-C_4H_9	$C_{13}H_{29}NO$	88	$112/_{0,2}$	1,4556
C_6H_5	Isopropyle	$C_{14}H_{23}NO$	93	$118/_{0,4}$; F 79°,5	

solubles en milieu organique. Dans une réaction de condensation de dérivés bromés et d'alcoolates acétylures lithiens Gautier et Miocque [5] constatent que le dérivé métallique de l'alcool acétylénique réagit préférentiellement par sa fonction acétylure. Nous avons pensé que, comme les alcoolates, les amidures lithiens seraient peu réactifs et qu'ils ne couperaient pas le pont époxydique des aminotétrahydropyrannes. Cette hypothèse assez risquée a été vérifiée.

L'organolithien (2 moles) est préparé dans l'éther entre — 30 et — 40°, on ajoute un peu de benzène en fin de réaction pour éviter la précipitation à — 40°; le phényllithium est obtenu à la température ambiante. Au lithien on ajoute à — 25° une solution benzénique de l'aminoépoxyde (1 mole). On abandonne à — 25° pendant 45 mn, puis on hydrolyse, extrait, sèche et distille. Nous indiquons dans un tableau les principaux résultats obtenus. Trois des aminoalcools cités étaient connus et leur structure avait été soigneusement vérifiée.

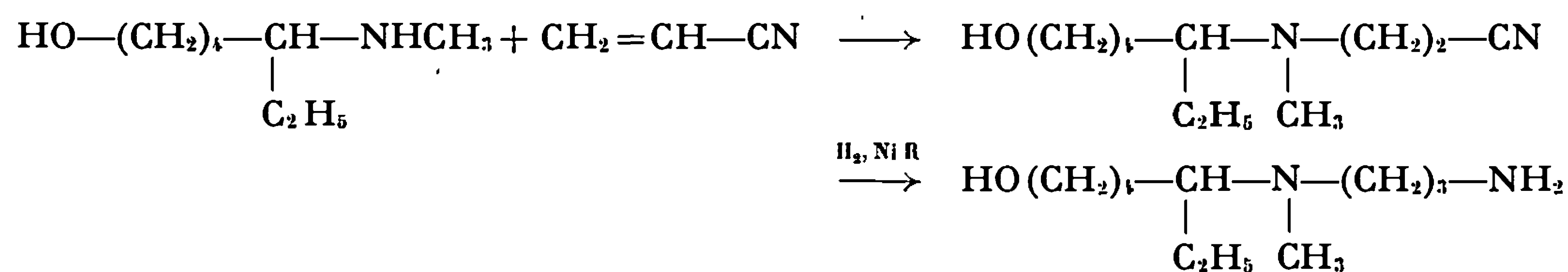
L'organolithien transforme d'abord l'aminoépoxyde en amidure puis une deuxième molécule d'organométallique coupe le pont époxydique de l'amidure. Pour vérifier ce processus nous avons fait réagir le phényllithium, dont la solution éthérée est stable à la température ambiante, sur l'α-isopropylamino tétrahydropyranne, en ajoutant le lithien à l'aminoépoxyde. Tant que l'on n'utilise pas plus d'une mole de lithien pour une mole d'aminoépoxyde il se forme peu d'aminoalcool et l'on récupère la plus grande partie de l'aminoépoxyde; lorsque l'on utilise deux moles de lithien pour une mole d'aminoépoxyde on prépare le phényl-5 isopropylamino-5 pentanol-1 avec un rendement de 93 %.

Ces aminoalcools à fonction amine secondaire se prêtent aux réactions de Mannich. Le phénylacétylène et le formol ont transformé (Rdt 83 %) le méthylamino-5 heptanol-1 en N-méthyl N-(phényl-3 propyne-2 yl) amino-5 heptanol-1 (II, $R = CH_3$, $R'' = C_2H_5$); Les mêmes réactifs

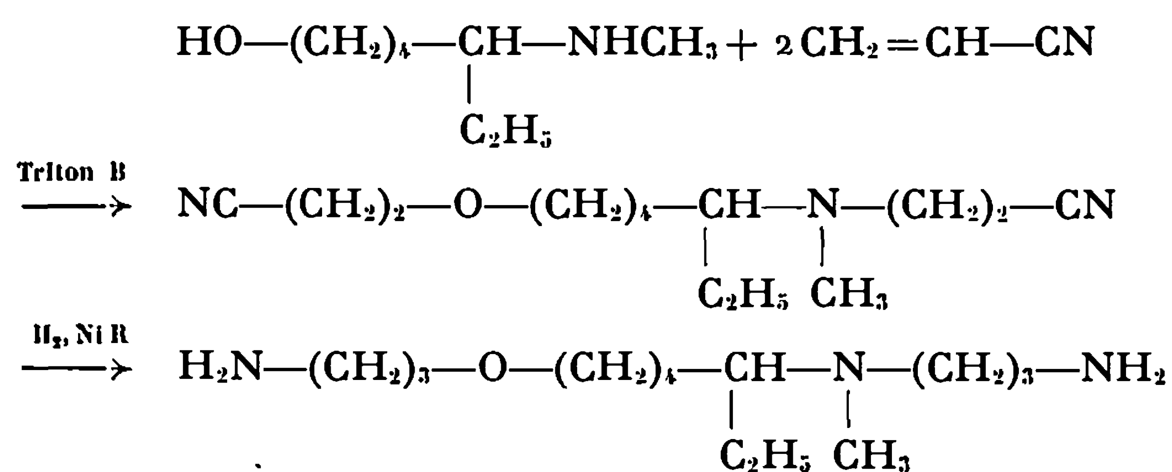


permettent de passer (Rdt 90 %) de l'isopropylamino-5 phényl-5 pentanol-1 au N-isopropyl N-(phényl-3 propyne-2 yl) amino-5 phényl-5 pentanol-1 (II, R = isopropyle, $R'' = C_6H_5$). Ce dernier aminoalcool se décompose partiellement au cours de la distillation, mais l'hydrogénation en présence de nickel de Raney le transforme (Rdt 70 %) en N-isopropyl N-(phényl-3 propyl) amino-5 phényl-5 pentanol-1 beaucoup plus stable.

L'acrylonitrile réagit facilement à l'ébullition sur la fonction amine en l'absence de catalyseur; en présence d'hydroxyde de triméthylbenzyl ammonium il réagit sur les fonctions amine et alcool. Le méthylamino-5 heptanol-1 est ainsi transformé en N-méthyl N-(cyano-2 éthyl) amino-5 heptanol-1 (Rdt 95 %) qui est hydrogéné sur nickel de Raney en N-méthyl N-(amino-3 propyl) amino-5 heptanol-1 (Rdt 89 %).



Le même aminoalcool en présence de Triton B fournit l'éther oxyde de cyano-2 éthyle et de N-méthyl N-(cyano-2 éthyl) amino-5 heptyle; le rendement voisin de 95 % est ramené à 55 % par l'élimination partielle



au cours de la distillation du radical cyanoéthyle fixé à l'oxygène. L'hydrogénation sur nickel de Raney du produit brut donne l'éther oxyde d'amino-3

propyle et de N-méthyl N-(amino-3 propyl) amino-5 heptyle avec un rendement de 74 %.

Des résultats plus complets seront publiés dans un autre périodique.

(1) C. GLACET et R. COUPÉ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 476.

(2) A. GAUMETON et C. GLACET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1501.

(3) C. GLACET et J. BROCARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4133.

(4) C. GLACET et A. GAUMETON, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 208.

(5) J. A. GAUTIER, M. MIOCQUE et M. DUCHON D'ENGENIÈRES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1368.

(6) C. GLACET et R. COUPÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2468.

(*Laboratoire de Chimie organique I, Faculté des Sciences,* B. P. n° 36, 59-*Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire du deutéron.* Note (*) de Mme **Renée Wylde** et M. **Jean Grimaud**, transmise par M. Max Mousseron.

La différence des glissements chimiques des deutérons axiaux et équatoriaux en α ou en β de substituants a été notée dans les spectres de RMN de quelques composés. Des effets semblables à ceux du proton sont observés.

L'utilisation de molécules marquées par le deutérium pour la connaissance des mécanismes réactionnels est une méthode courante et pratique. Cependant, l'analyse du processus réactionnel consiste en général, à doser le deutérium sur le substrat ou sur les produits finaux.

Actuellement, la chimie organique possède des moyens de synthèse de molécules marquées stéréospécifiquement avec un seul deutérium [(1), (2)]. Les composés, ainsi obtenus, sont très intéressants, particulièrement en série cyclanique car ils permettent d'étudier facilement des réactions de substitution ou d'élimination. La connaissance de la conformation du deutérium dans les produits de départ et les produits formés est essentielle.

La RMN du proton n'est pas assez précise car elle consiste en général, à observer des diminutions de largeur de bande d'un signal par perte d'un couplage H—H due au remplacement du proton par un deutérium; elle est d'autant plus imprécise qu'il persiste le couplage H—D et l'élargissement de ce couplage par relaxation quadrupolaire du deutérium.

Une méthode originale consiste cependant à irradier le deutérium par couplage hétéronucléaire et à observer le proton. La différence entre le spectre normal et le spectre en double résonance permet de mesurer le couplage H—D. Cette méthode nécessite la disponibilité d'un découpleur H—D.

La seconde méthode d'analyse de composés deutériés consiste à réaliser une irradiation complète de tous les protons, ceci avec un découpleur à bruit et à observer le C_{13}—D avec un répétiteur de spectres; elle permet de connaître le couplage C_{13}—D qui est évidemment en relation avec l'angle des liaisons.

La troisième méthode, dont nous parlerons ici, est la RMN propre du deutéron. Les propriétés magnétiques différentes du proton font qu'il permet, d'une part des simplifications de spectres du proton, et d'autre part, des calculs de constantes de couplage J(H—H) par l'intermédiaire du J(H—D).

Cependant cette méthode a été peu étudiée car l'abondance naturelle du deutérium n'est que 0,0156 %; il faut donc avoir recours à la synthèse de produits deutériés; d'autre part, la sensibilité intrinsèque du deutérium n'est que de 9,64 ‰.

La plupart des travaux de RMN du deutérium se situent dans le domaine de la physicochimie ([3]) et à part les publications importantes de Diehl et Daugherty [([4]), ([5])], les spectres les plus intéressants pour la Chimie organique ont été réalisés par « Varian AS » et nous ont été communiqués directement [([6]), ([7])].

Ci-après un tableau donne les glissements chimiques de quelques composés deutériés. Les spectres de RMN ont été réalisés sur un spectrographe « Varian » H. A. 100 de la Faculté des Sciences équipé à 15,4 MHz pour la résonance du D_1 en balayage de champ.

Le tableau ci-après permet de constater que l'on retrouve le même effet de blindage que pour le proton, quand on passe d'un deutérium axial à un deutérium équatorial. Ceci est vérifié dans le cas des D en α des substituants mais l'est encore pour un D en β d'un substituant. Dans ce cas, la méthode offre évidemment un avantage sur la RMN du proton puisqu'en général les deux massifs des protons axiaux et équatoriaux sont difficiles à analyser. Ainsi il nous a été facile d'étudier l'introduction du deutérium dans un tertiobutyl-4 *trans*-cyclohexanol-2 *d*, dans lequel la configuration du deutérium n'est pas connue stéréospécifiquement; on observe deux signaux, l'un large, l'autre plus étroit à 5,32 δ (le D équatorial) et à 6,1 δ (le D axial).

Le pourcentage de chacun des produits est obtenu par intégration des aires correspondantes.

Un exemple intéressant est la réduction de l'acétate d'énol de la *t*-butyl-4 cyclohexanone par $LiAlH_4$, suivie d'une hydrolyse par D_2O. Ici encore, le *t*-butyl-4 *trans*-cyclohexanol comporte les signaux du D à 6,1 et à 5,32 δ; le pourcentage des deux produits est évalué à 70 pour le composé à D axial, et à 30 pour le composé à D équatorial. Un dosage cinétique confirmé par une étude de dégradation d'Hofmann avait permis d'évaluer ce pourcentage à 75 de D axial.

La mesure des largeurs de bande est imprécise car aux couplages diminués, se rajoute l'élargissement par relaxation quadrupolaire. Malgré cela, on note toujours une nette différence entre un couplage H—D axial et équatorial et qui se traduit par une largeur de bande différente selon que l'on a un D axial ou équatorial.

Enfin, nous avons observé l'effet de la configuration d'un substituant en β sur le glissement chimique du deutérium.

Cet effet est moindre que pour le proton, mais il est très significatif tout de même. Ainsi le signal du D axial en β d'un substituant axial (OH par exemple) est à 5,85 δ et celui d'un D axial en β d'un hydroxyle équatorial est à 6,1 δ.

TABLEAU.

Produits.	Glissements chimiques. δ_D (*). $L_{1/2}$.	δ_H (**).
D, OH	$\delta = 3,83$ $L_{1/2} = 4$ Hz	$\delta = 3,75$ $L_{1/2} = 20$ c/s
OH, D	$\delta = 3,31.10^{-6}$ $L_{1/2} = 2,5$ Hz	$\delta = 3,30.10^{-6}$ $L_{1/2} = 6$ c/s
NH_2, D	$\delta = 4,42$ $L_{1/2} = 1,5$ Hz	$\delta = 4,08$ $L_{1/2} = 7$ Hz
OH, D	$\delta = 6,1$ $L_{1/2} = 4,5$ Hz	– –
OH, D	$\delta = 5,32$ $L_{1/2} = 2,5$	– –
OH, D	$\delta = 5,85$ $L_{1/2} = 5$ Hz	– –
NHTs, D	$\delta = 6,16.10^{-6}$	–
$^{+}N(CH_3)_3$ I^-, D	$\delta = 5,78.10^{-6}$	–

(*) Les glissements chimiques du deutérium sont exprimés en parties par million par rapport au $CDCl_3$ pris comme référence.

(**) Les glissements chimiques du proton (lorsqu'ils sont mesurables) sont donnés pour comparaison par rapport au signal du chloroforme.

Une étude plus complète de ces effets ainsi que plusieurs applications stéréochimiques sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 27 juillet 1970.

(1) G. LAMATY, C. TAPIERO et R. WYLDE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 4010.

(2) G. LAMATY, C. TAPIERO et R. WYLDE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2039 et 2049.

(3) E. P. MARRAM et J. L. RAGLE, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 3015; W. D. PHILLIPS, J. C. ROWELL et L. R. MELBY, *Ibid.*, 41, 1964, p. 2551 ; J. A. JACKSON et S. W. RABIDEAN, *Ibid.*, 41, 1964, p. 4008; R. BLINC et D. HADZI, *Nature*, 212, 1966, p. 1307.

(4) P. DIEHL et TH. LEIPERT, *Helv. Chem. Acta*, 47, 1964, p. 545.

(5) R. C. DAUGHERTY, G. D. NORMAN et J. KATZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5801.

(6) « Varian A. S. », Communication personnelle.

(7) C. TAPIERO, 2e sujet, *Thèse Doctorat ès Sciences physiques*, Montpellier, 1967.

(*École Nationale Supérieure*
de Chimie,
8, *rue de l'École-Normale,*
34-*Montpellier,*
Hérault.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur quelques aspects thermodynamiques de la dénaturation thermique des protéines en milieu solide peu hydraté* [(1), (2)]. Note (*) de M. **Jean-Louis Multon**, transmise par M. Georges Champetier.

On met en évidence l'identité des relations linéaires existant entre les variations d'entropie et d'enthalpie d'activation relatives à la dénaturation thermique des protéines, en milieu solide et en solution.

Deux interprétations complémentaires en sont données : l'une décrit cette dénaturation comme une transition allotropique se produisant à 60°C, l'autre concerne la nature des liaisons rompues.

Les aspects thermodynamiques de la dénaturation thermique des protéines ont été beaucoup moins étudiés en milieu solide qu'en solution (3). Ainsi Yon (4) a vérifié entre les variations d'entropie et d'enthalpie d'activation ΔS^* et ΔH^*, relatives à la dénaturation des protéines en solution, l'existence d'une relation linéaire, déjà signalée par (5); mais elle souligne que ces valeurs correspondent à l'étude d'une zone très étroite de températures.

Ayant étudié des dénaturations en milieu solide, dans une gamme de températures très étendue, il nous paru intéressant d'analyser les résultats sous cet angle thermodynamique, afin de comparer le comportement des protéines dans les deux cas.

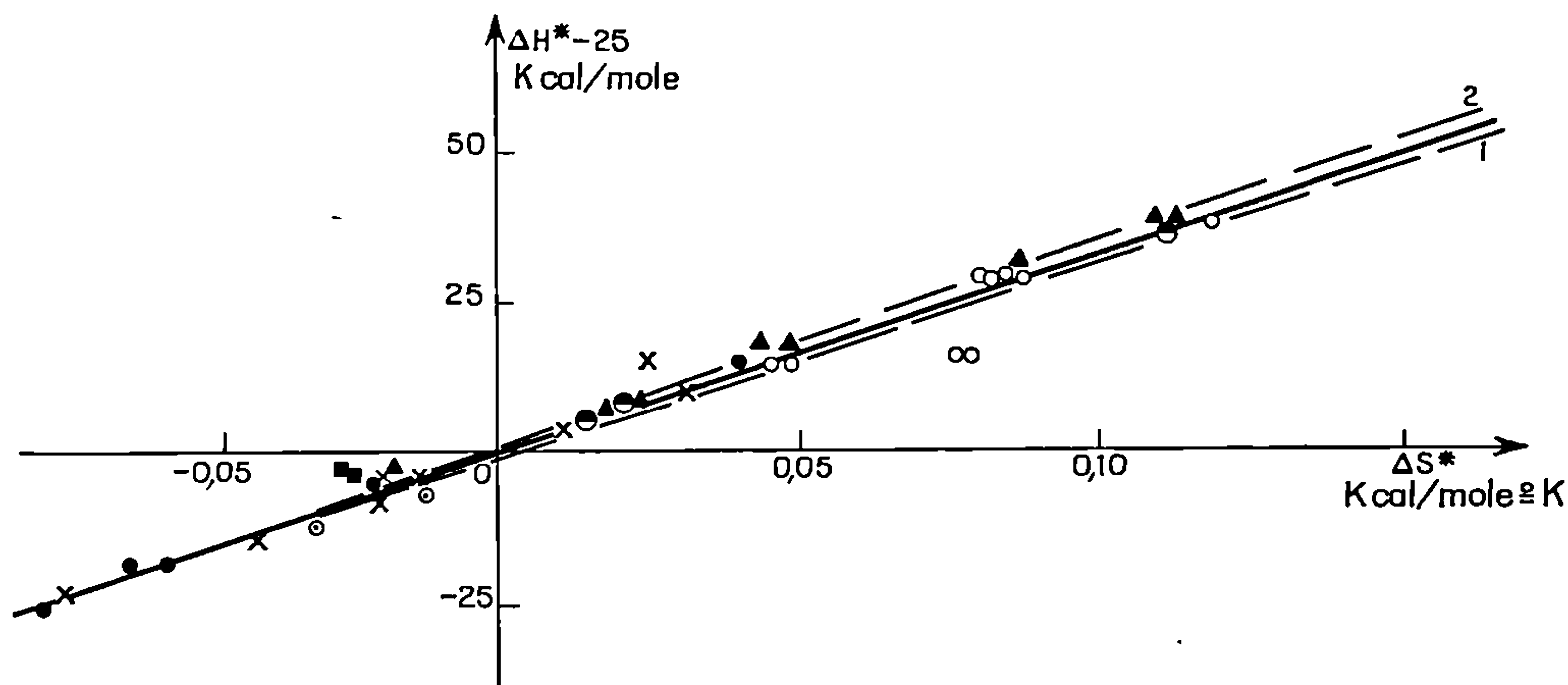
Les protéines du blé et la ribonucléase pancréatique ont été soumises à des chocs thermiques à l'état solide, en ne faisant varier à la fois qu'un seul des trois paramètres : hydratation, température et durée (6). Les critères de dénaturation choisis ont été la mesure de l'inactivation de la ribonucléase du pancréas et du blé (7), ainsi que la détermination du temps moyen de germination du blé (8). La cinétique de la dénaturation présente dans tous les cas deux phases successives d'ordre 1 (6).

Les paramètres thermodynamiques de l'état activé ΔS^*, ΔH^* et ΔF^* (variation d'énergie libre) sont calculés selon la théorie des vitesses absolues de Eyring (9), à partir des valeurs de la constante de vitesse, de l'énergie d'activation et de la température, déterminées expérimentalement.

Malgré la diversité des conditions expérimentales utilisées (hydratations situées entre 0 et 45 % de matière sèche; températures variant de 45 à 175°C; protéines purifiées ou maintenues dans le milieu cellulaire; critères de dénaturation choisis), il se dégage de l'ensemble des résultats obtenus les constatations convergentes suivantes :

— ΔF^* reste comprise entre 23 et 31 kcal/mole (25 kcal/mole en moyenne). Cette constance relative est d'ailleurs considérée comme caractérisant la dénaturation thermique des protéines en solution (10).

— Il existe une corrélation linéaire hautement significative ($r = 0,954$ pour 36 degrés de liberté); c'est ce que montre la figure où sont portées nos valeurs expérimentales, ainsi que celles relatives à d'autres dénaturations effectuées en milieu solide [([11]) à ([14])].



Corrélation entre les variations d'enthalpie et d'entropie d'activation relatives aux dénaturations des protéines en milieu solide.

Équations des droites de régression (traits pointillés) $\left\{ \begin{array}{l} \Delta S^* = 0,002854\,\Delta H^* - 0,0705 \\ \Delta H^* = 319\,\Delta S^* + 25,3 \end{array} \right\} r = 0,954.$

Équation de la droite intermédiaire (trait plein) : $\Delta S^* = 0,003\,\Delta H^* - 0,075$.

Les points expérimentaux sont relatifs à la RNase (×), au temps moyen de germination du blé (○) et à la RNase pancréatique (●) ([6]), au gluten de blé (△) ([11]), à la trypsine pancréatique (□) ([12]), à l'*o*-diphénol-oxydase de feuille de tabac (◓) ([13]), et à des souches de virus (⊙) ([14]).

N'ayant aucune raison de considérer la droite de régression de ΔS^* par rapport à ΔH^*, plutôt que l'inverse, la droite représentative choisie, d'équation

$$(a) \qquad \Delta S^* = 0,0030\,\Delta H^* - 0,075,$$

est la bissectrice des deux.

Il s'avère que la droite représentative des dénaturations en solution ([4]), répondant à la même loi, semble être très générale et caractériser la dénaturation quelles que soient les conditions expérimentales. Dans l'analyse qui suit nous essayons de dégager une interprétation qui soit plus satisfaisante que celle de Leffler.

a. Interprétation en relation avec l'hypothèse de Eyring et de Stearn sur les liaisons rompues. — Selon ([10]), la dénaturation thermique correspond à la rupture : d'une part, de la liaison disulfure avec un ΔH de 20kcal/mole et un ΔS négligeable, d'autre part, un nombre n de liaison hydrogène avec un $\Delta H = 4$ kcal/mole et $\Delta S = 0,012$ kcal/mole.°K.

Le nombre n de liaisons hydrogène rompues est ainsi égal [11] à

$$n = \frac{\Delta H^* - 20}{4} \quad \text{ou encore} \quad n = \frac{\Delta S^*}{0{,}012},$$

en éliminant n il vient

$$\Delta S^* = 0{,}0030\,\Delta H^* - 0{,}060, \tag{b}$$

équation voisine de (a).

Si l'on admet pour la rupture d'une liaison disulfure $\Delta H = 25$ kcal/mole au lieu de 20, la relation calculée s'identifie parfaitement à celle obtenue expérimentalement.

Ainsi la relation linéaire entre ΔS^* et ΔH^* serait la conséquence du type de liaisons rompues au cours de la dénaturation; elle confirmerait l'hypothèse de Eyring, en admettant toutefois une énergie de rupture de la liaison disulfure légèrement plus élevée.

b. Interprétation thermodynamique. — La relation thermodynamique classique

$$\Delta S^* = 1/T\,(\Delta H^* - \Delta F^*) \tag{c}$$

est valable à pression et température constantes. En donnant à ΔF^* la valeur expérimentale moyenne de 25 kcal/mole, on devrait obtenir une famille de droites, chacune correspondant aux réactions effectuées à une température donnée. Or, quelle que soit la température de réaction, on observe (*fig.*) une seule droite dont l'équation (a) s'identifie à la relation (c) T étant égal à 333°K (60°C) pour $\Delta F^* = 25$ kcal/mole.

On est ainsi conduit à admettre que la dénaturation d'une protéine est comparable thermodynamiquement à une transition allotropique irréversible, se produisant, sous pression constante, à la température de 60°C. Cette transformation serait d'autant plus rapide que la température extérieure, et donc l'énergie disponible, serait plus élevée. Cette hypothèse rejoint la théorie de Lumry [15] d'un mécanisme de transconformation des protéines à deux états discontinus.

Les altérations observées à une température inférieure à 60°C ne pourraient plus se décrire comme une simple dénaturation thermique, mais feraient intervenir des réactions parasites complexes (réactions chimiques ou biologiques, effets de milieu ionisant).

Conclusions. — La relation linéaire entre ΔS^* et ΔH^* caractérisant la dénaturation en milieu liquide et dont nous avons confirmé l'existence en milieu solide, fait apparaître la dénaturation des protéines comme un phénomène de tout ou rien, lié à la rupture de quelques liaisons faibles (ponts disulfure et liaisons hydrogène).).

La température de 60°C apparaît ainsi comme une température critique pour la dénaturation.

(*) Séance du 27 juillet 1970.

(1) M. Guilbot, Directeur de Recherches à l'I. N. R. A., Directeur de la Station de Biochimie et Physicochimie des Céréales et M. Gomarin, Directeur du Service scientifique de « Air-Industrie » nous ont assisté de leurs conseils pour la rédaction de ce travail.

(2) Ce travail a été effectué grâce à la subvention de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Contrat 64-FR-024 du Comité technologie agricole).

(3) C. Tanford, *Advances in Protein Chemistry*, 24, 1970, p. 1-93.

(4) J. Yon, *Structure et dynamique conformationnelle des protéines*, Hermann, Paris, 1969.

(5) J. E. Leffler, *J. Org. Chem.*, 10, 1955, p. 1202-1232.

(6) J. L. Multon, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Université de Paris, 1969.

(7) J. L. Multon, *Deuxième Thèse*, Université de Paris, 1969.

(8) J. L. Multon, P. Lecourbe et A. Guilbot, in *Biodeterioration of materials*, par A. M. Walters et J. Elphick, Elsevier, Londres, 1968.

(9) H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 107-115.

(10) H. Eyring et A. E. Stearn, *Chem. Rev.*, 24, 1939, p. 253-270.

(11) H. A. Becker et H. R. Sallans, *Cereal Chem.*, 33, 1956, p. 254-265.

(12) P. F. Mullaney, *Nature*, 210, n° 5039, 1966, p. 953.

(13) E. C. Sisler et W. H. Johnson, *Plant and Cell. Physiol.* (Tokyo), 6, n° 4, 1965, p. 645-651.

(14) E. Pollard et M. Reaume, *Arch. Biochem. and Biophys.*, 32, n° 278, 1951, p. 278-287.

(15) R. Lumry, R. Biltonen et J. Brandts, *Biopolymers*, 4, n° 8, 1966, p. 917-944.

(*Station de Biochimie et Physicochimie des Céréales de l'I. N. R. A. au C.E.R.D.I.A., 91-Massy, Essonne.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE. — *Formation des borures de tantale par électrolyse des mélanges de fluorotantalate et de fluoroborate de potassium dissous dans le chlorure de potassium.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Rameau** et Mme **Marie-Jeanne Barbier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude cinétique, effectuée par la méthode de simple impulsion potentiostatique, montre que la réaction de transfert conduisant à la formation du monoborure TaB doit être représentée par la somme des deux réactions élémentaires : $Ta^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Ta$ et $BF_4^{-} + 3e^{-} \rightarrow B + 4F^{-}$; la décharge du tantale est dépolarisée par la formation du borure. Le diborure TaB_2 est obtenu par boruration électrochimique du monoborure TaB.

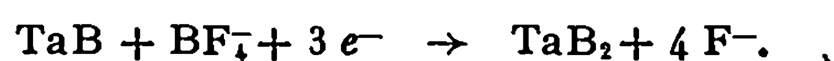
Nous n'avons trouvé aucune étude concernant les mécanismes de formation électrolytique des borures de tantale, bien que divers modes de préparation du diborure de tantale par électrolyse aient été proposés [(1), (2)].

Une étude préliminaire (3) nous a montré que la fusion des mélanges ternaires $KCl-K_2TaF_7-KBF_4$ s'effectue sans formation d'ions complexes nouveaux, si ce n'est le groupement TaF_7Cl^{3-}, précédemment identifié dans les mélanges $KCl-K_2TaF_7$, dont la dissociation partielle libère des ions Ta^{5+} (4).

A 930°C, l'électrolyse de la solution de composition molaire $KCl/K_2TaF_7/KBF_4 = 10/1/2$, conduit toujours, de même que celle des électrolytes binaires $KCl-K_2TaF_7$ de rapport molaire égal à 10 (4) ou $KCl-KBF_4$ de rapport molaire égal à 5, à la formation de chlore sur l'anode de graphite.

Par électrolyse du mélange ternaire, il se forme, sur cathode de tantale, le monoborure TaB, aussi longtemps que la solution renferme, à côté des ions BF_4^{-}, des ions du tantale en concentration suffisante. L'expérience montre, en revanche, que l'électrolyse d'un mélange binaire $KCl-KBF_4$ de rapport molaire égal à 5 ne permet pas de borurer une cathode de tantale. La décharge des deux éléments est donc une condition nécessaire à la formation du monoborure.

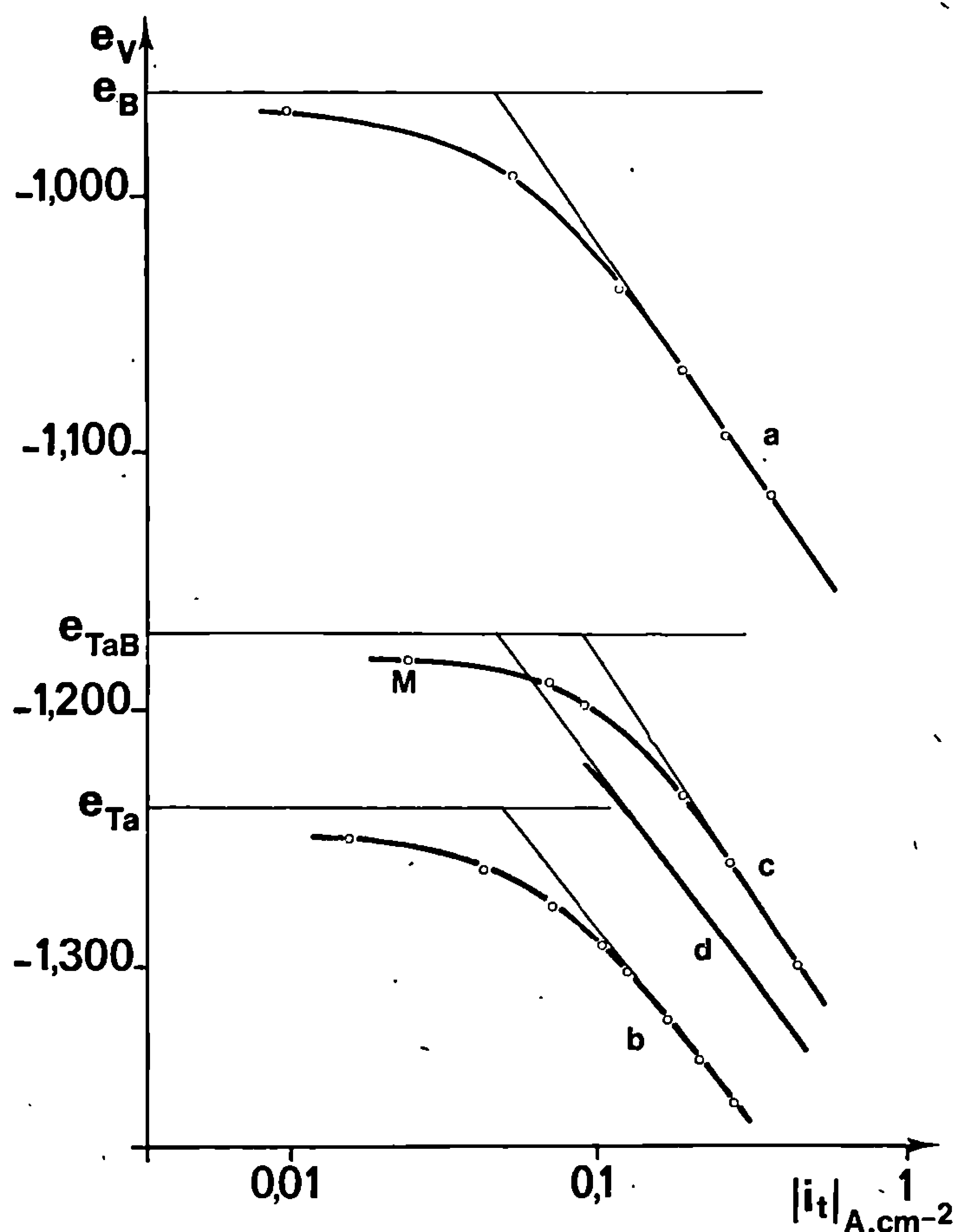
Lorsque la quantité d'électricité utilisée est telle que le rapport molaire K_2TaF_7/KBF_4 atteint une valeur suffisamment faible, la boruration électrochimique du dépôt peut se poursuivre dans une seconde phase, selon



$$TaB + BF_4^{-} + 3e^{-} \rightarrow TaB_2 + 4F^{-}.$$

On recueille alors à la cathode un mélange des deux borures TaB et TaB_2; l'obtention électrochimique du diborure n'est donc possible que si du monoborure a été préalablement formé à la cathode.

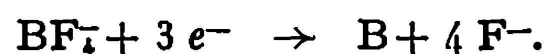
L'étude cinétique de la réaction globale de formation du monoborure de tantale TaB a été effectuée par la méthode de simple impulsion potentiostatique précédemment utilisée pour l'étude de la formation du tan-



tale ([4]). Nous avons, au préalable, étudié, par la même méthode, la réaction de formation du bore par réduction cathodique du mélange KCl-KBF_4 de rapport molaire KCl/KBF_4 = 5, afin de comparer la vitesse de la réaction globale à celle des réactions de décharge des éléments. Les électrodes (cathode de tantale, anode de graphite) et le dispositif expérimental sont ceux décrits dans l'étude relative au tantale ([4]).

En ce qui concerne la réaction de formation du bore, la courbe de polarisation (courbe *a*) relative à une cathode de tantale, préalablement recouverte de bore par électrolyse, permet de déterminer la densité de courant d'échange à l'équilibre $i_0 \doteq 0{,}046\ A.cm^{-2}$, le nombre d'électrons échangés

$z = 3$, et le coefficient de transfert cathodique $\beta = 0{,}56$ peu différent de 0,5. La réaction de transfert dont on mesure la vitesse s'identifie donc à la réaction électrochimique globale de formation du bore amorphe par réduction de l'anion fluoroborate [5] :



$$BF_4^- + 3\,e^- \rightarrow B + 4\,F^-.$$

On remarque que les paramètres cinétiques ainsi déterminés pour la décharge du bore dans l'électrolyte binaire KCl-KBF_4 de rapport molaire KCl/$KBF_4 = 5$ sont sensiblement égaux à ceux relatifs à l'étape qui impose sa vitesse lors de la décharge du tantale dans l'électrolyte binaire KCl-K_2TaF_7 de rapport molaire KCl/$K_2TaF_7 = 10$ ($i_0 = 0{,}048$ A.cm^{-2}, $z = 3$, $\beta = 0{,}5$) [4].

En traçant la courbe de polarisation relative à la formation du monoborure TaB dans le mélange ternaire KCl-K_2TaF_7-KBF_4 de rapport molaire 10/1/2 (courbe *c*), on obtient une droite de Tafel dont l'extrapolation donne la densité de courant d'échange à l'équilibre $i_0 = 0{,}087$ A.cm^{-2}. La résistance de polarisation $R = 0{,}046\ \Omega.\text{cm}^2$, calculée à partir des coordonnées du point M, permet de déduire le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction de transfert, $z = 3$. La pente de la droite de Tafel donne pour le coefficient de transfert cathodique une valeur $\beta = 0{,}45$, peu différente de 0,5.

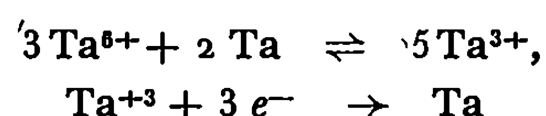
L'étape de transfert intervenant dans la formation du monoborure TaB est caractérisée par une vitesse qui est sensiblement la somme de celles des processus de formation des constituants : en effet, les trois droites de Tafel (courbes *a*, *b*, *c*) ont des pentes du même ordre de grandeur ($z = 3$, $\beta = 0{,}5$) et la densité de courant d'échange résultante est égale à la somme des densités de courant d'échange des deux réactions élémentaires à 8 % près.

Nous avons mesuré dans la solution ternaire la valeur de la tension d'équilibre d'une électrode de tantale recouverte électrochimiquement de monoborure TaB. La valeur trouvée $e_{TaB} = -1{,}170$ V par rapport à l'électrode de référence graphite/chlore-ions chlorure [6] se situe entre celle ($e_{Ta} = -1{,}238$ V) d'une électrode de tantale dans la solution binaire de rapport molaire KCl/$K_2TaF_7 = 10$ et celle ($e_B = -0{,}960$ V) d'une électrode de bore amorphe dans la solution de rapport molaire KCl/$KBF_4 = 5$. Ces mesures permettent de placer, sur la figure, les courbes de polarisation relatives à la décharge de chacun des deux constituants élémentaires B et Ta (courbes *a* et *b*) par rapport à celle relative à la décharge simultanée des éléments B et Ta sur le monoborure TaB (courbe *c*). En outre, dans le mélange ternaire KCl-K_2TaF_7-KBF_4 de rapport molaire 10/1/2, l'activité des ions Ta^{5+} (0,15) et celle des ions BF_4^- (0,12) sont respectivement peu différentes de l'activité des ions Ta^{5+} (0,14) dans le mélange binaire KCl-K_2TaF_7 de rapport molaire

égal à 10 et de l'activité des ions BF_4^- (0,16) dans le mélange binaire KCl-KBF_4 de rapport molaire égal à 5.

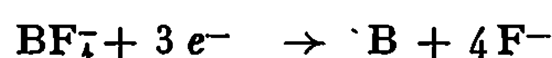
Sur le diagramme, on peut donc situer la droite de Tafel correspondant au dépôt du tantale sur monoborure de tantale dans l'électrolyte ternaire en faisant subir à la courbe *b*, relative au tantale dans l'électrolyte binaire, une translation de vecteur $e_{TaB} - e_{Ta} = 0{,}068$ V; on obtient la courbe *d*. De même, la droite de Tafel correspondant à la décharge du bore sur monoborure de tantale dans l'électrolyte ternaire (courbe *d*), se déduit de celle obtenue dans le mélange KCl-KBF_4 (courbe *a*), par une translation de vecteur $e_{TaB} - e_B = -0{,}210$ V. Les deux droites de Tafel données par ces translations sont sensiblement confondues.

Le diagramme obtenu traduit l'ensemble des faits observés : dans la solution ternaire KCl-K_2TaF_7-KBF_4, la décharge du tantale selon (4) :



$$3\,Ta^{5+} + 2\,Ta \rightleftharpoons 5\,Ta^{3+},$$
$$Ta^{+3} + 3\,e^- \rightarrow Ta$$

et celle du bore :



$$BF_4^- + 3\,e^- \rightarrow B + 4\,F^-$$

ont lieu simultanément et avec des vitesses sensiblement égales; la formation du monoborure de tantale qui résulte de la combinaison des éléments dépolarise la décharge du tantale.

(*) Séance du 31 août 1970.

(1) J. L. ANDRIEUX, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 1279.
(2) S. J. SINDEBAND et P. SCHNARSPOPF, *Powder Metall. Bull.*, 5, 1950, p. 42.
(3) J. J. RAMEAU, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Grenoble, 1970.
(4) J. J. RAMEAU et M. J. BARBIER, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 670.
(5) D. R. STERN, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 441.
(6) J. J. RAMEAU et M. J. BARBIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 8, 1966, p. 2473.

(*Laboratoire d'Étude des Réactions chimiques et électrochimiques minérales, associé au C. N. R. S.,* 39, *boulevard Gambetta*, 38-*Grenoble, Isère.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Rôle de l'orientation cristallographique de l'électrode sur la formation et la réduction de composés oxygénés à la surface d'une électrode d'or au contact de solutions neutres de sulfate de potassium, en régime potentiodynamique.* Note (*) de Mlles **Antoinette Hamelin** et **Micheline Sotto**, transmise par M. Georges Champetier.

Au cours de balayages linéaires du domaine de polarisation, on observe la réponse en courant du système électrochimique formé par : une solution neutre de sulfate de potassium 0,05 M et une électrode monocristalline d'or d'orientation ou (110), ou (100), ou (111). Le comportement de ce système est anisotrope. Les quantités d'oxyde formées et réduites lors de chaque cycle de balayage sont déterminées pour les trois plans considérés et sont comparées entre elles.

L'étude de l'interphase or monocristallin-solutions neutres de sulfate de potassium a déjà fait l'objet de plusieurs publications [(1), (2), (3)]. L'étude des courbes intensité-potentiel I (V), en régime potentiodynamique [(4), (6)], est poursuivie en utilisant une technique expérimentale considérablement améliorée : d'une part, meilleure étanchéité du support donc possibilité, sur le tracé des courbes, de mieux départager le courant faradique, du courant capacitif et des courants parasites (1), et ainsi de mieux connaître les quantités d'électricité mises en jeu lors de la formation Q_{ox} et de la destruction Q_{red} des composés superficiels; d'autre part, utilisation d'une table traçante « Hewlett Packard » 7000 AM.

La préparation des surfaces et celle des solutions a déjà été décrite (1). Le domaine de potentiel utilisé + 1,20 à — 0,54 V (e. c. s.) permet d'observer au cours de chaque cycle la formation d'un composé superficiel (oxyde superficiel ou oxygène adsorbé) et sa réduction à la surface de l'électrode.

Lorsqu'on plonge l'électrode dans une solution non encore désaérée, on observe une évolution des courbes I (V) au cours des vingt premiers cycles correspondant à une évolution de la surface : réorganisation, ou oxydation et réduction des impuretés restantes malgré un recuit à 900°C et l'élimination de toutes contaminations fortuites. Par ces balayages successifs, nous obtenons des courbes I (V) reproductibles : l'état de la surface n'est alors plus modifié par une oxydation à un potentiel plus anodique d'environ 200 mV que la borne indiquée ici.

Pour chaque orientation, plusieurs échantillons ont été étudiés et plusieurs essais ont été faits sur chacun d'eux; ne seront donnés ici que deux essais faits sur deux échantillons différents, dont l'un a subi de nombreux cycles de balayages (échantillon I) et l'autre peu (échantillon II). On constate une reproductibilité satisfaisante.

Figures 1, 2 et 3 sont représentées les courbes I (V) enregistrées au cours d'un balayage permanent (vitesse de balayage : 35 $mV.s^{-1}$; température : 30°C ± 1 ; solution 0,05 M désaérée et agitée). Lors du balayage anodique, nous n'observons pratiquement aucun courant faradique entre — 0,54 et

+ 0,65 V, puis un courant correspondant à la formation du composé superficiel [en milieu fluorure ([7]), l'oxydation débute à un potentiel moins anodique qu'en milieu sulfate, il y aurait inhibition par les ions sulfates]. Deux pics de courant apparaissent plus ou moins distincts, la hauteur du premier varie dans l'ordre inverse de la densité atomique superficielle de l'électrode [le second, très net pour (111), n'apparaît pour (110) qu'à des vitesses de balayages plus élevées].

Lors du balayage cathodique, nous observons un pic de courant de réduction correspondant à la destruction du composé superficiel formé anodique-

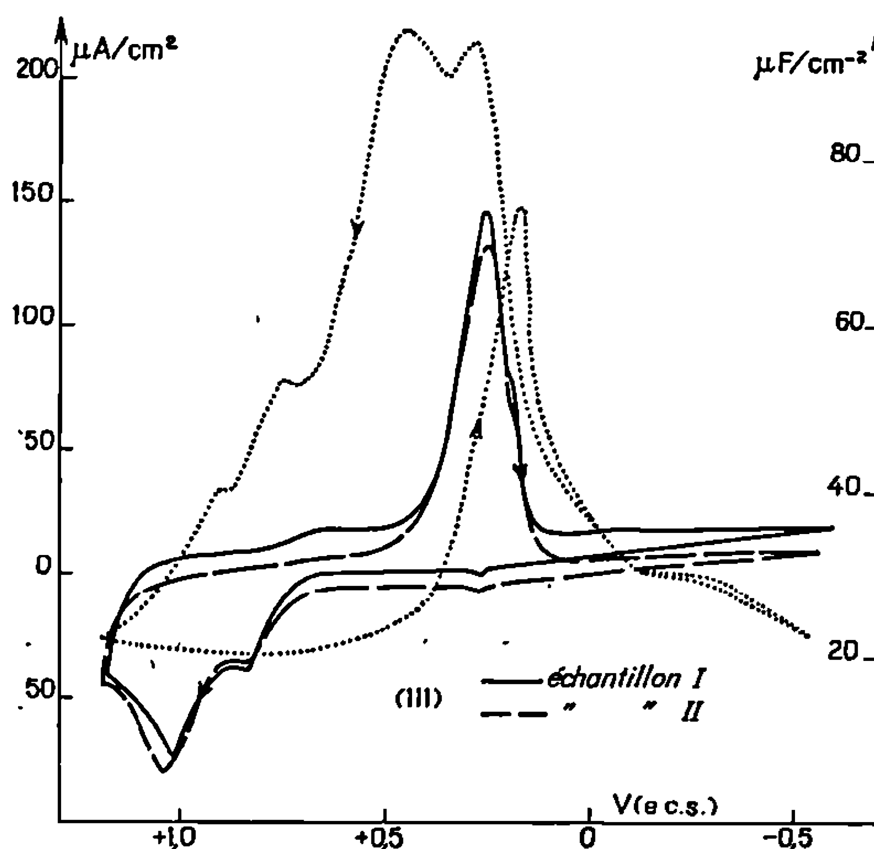


Fig. 1.

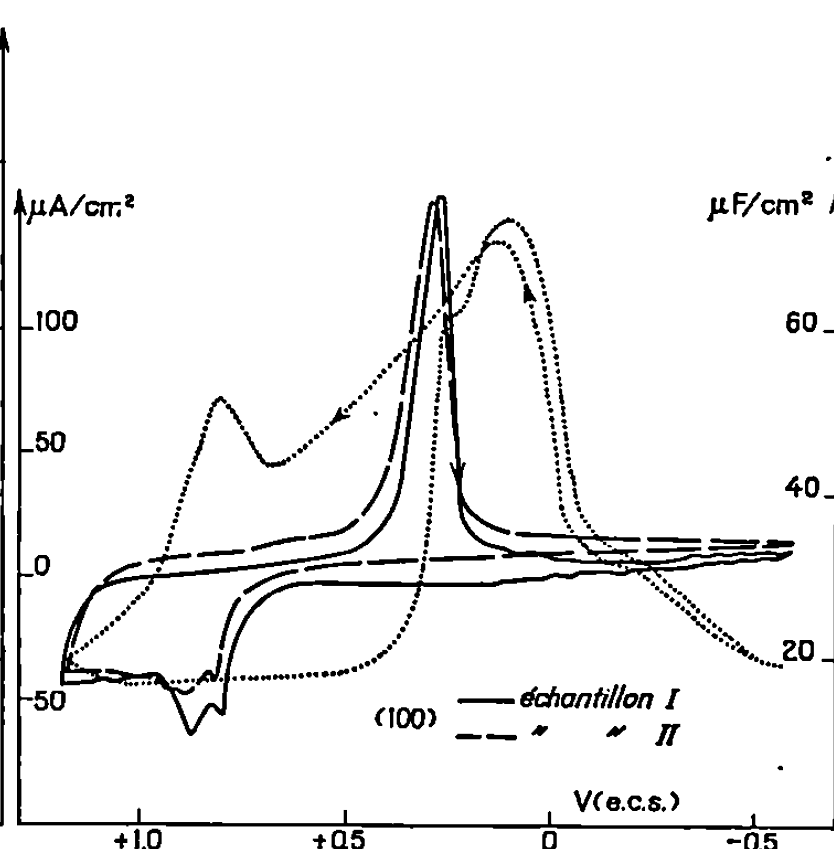


Fig. 2.

Fig. 1. — Plan (111), K_2SO_4 0,05 M; vitesse de balayage : 35 mV.s^{-1},
——— et — — — courbes intensité-potentiel;
.... courbe capacité différentielle-potentiel.

Fig. 2. — Plan (100), K_2SO_4 0,05 M; vitesse de balayage : 35 mV.s^{-1},
——— et — — — courbes intensité-potentiel;
.... courbe capacité différentielle-potentiel.

ment. La forme générale et le courant maximal diffèrent suivant le plan étudié. La réaction de réduction débute au même potentiel pour les trois orientations.

— pour le plan (111), le pic de courant de réduction présente un épaulement qui existe quel que soit l'anion [F^-, NO_3^- ([7]), SO_4^{--}], qui s'accentue quand la vitesse de balayage augmente (*fig.* 4, 70 mV.s^{-1}). Cet accident s'estompe quand la quantité d'oxyde formée puis réduite augmente, c'est-à-dire quand la borne de potentiel est de plus en plus anodique, ou quand on fixe le potentiel imposé pendant un certain temps dans le domaine anodique au-delà de + 0,65 V;

— pour le plan (110), ce pic présente un changement de pente, cet accident a les mêmes caractéristiques que celui observé sur le plan (111). Ces

accidents seraient dus au fait qu'il y a deux composés à réduire. Pour le plan (110), le pic de réduction est suivi d'une bosse entre + 0,10 et — 0,10 V que l'on ne peut encore expliquer;

— pour le plan (100), ce pic de courant semble présenter une morphologie identique à celui observé avec une sphère d'or ([5]).

Nous avons représenté également la capacité différentielle du système ; pour une même fréquence (130 Hz), le pic faradique correspondant à la formation du composé superficiel, marqué pour les plans (110) et (100), est faible et se dédouble pour le plan (111); l'adsorption des ions sulfates se

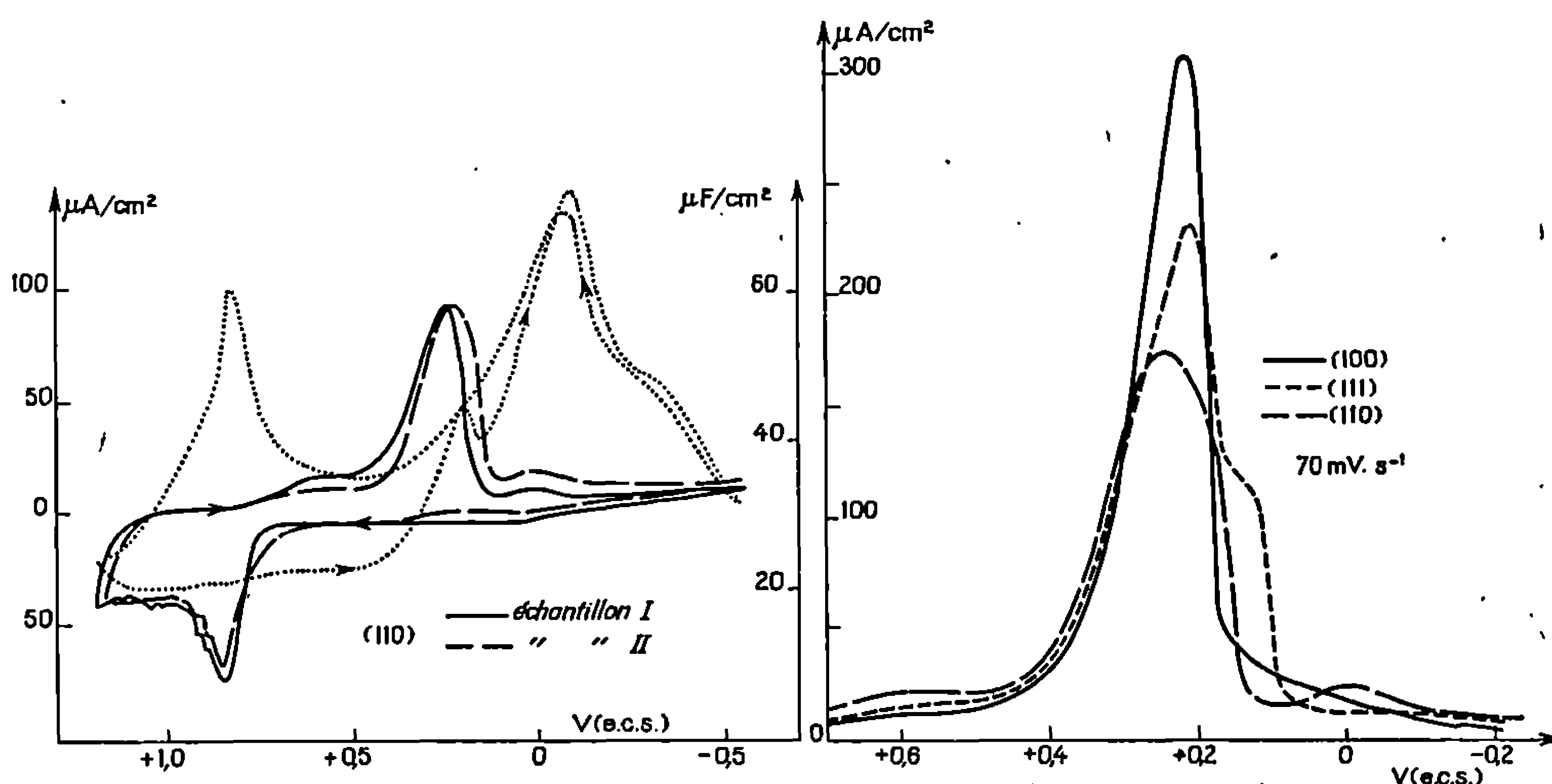


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Plan (110), K_2SO_4 0,05 M; vitesse de balayage : 35 mV.s⁻¹,
——— et — — — courbes intensité-potentiel;
.... courbe capacité différentielle-potentiel.

Fig. 4. — Comparaison des pics de courant de réduction pour les trois orientations à une vitesse de balayage de 70 mV.s⁻¹.

faisant à un potentiel plus anodique sur le plan (111) entraverait la réaction d'oxydation. Lors du balayage cathodique, le pic faradique correspondant à la réduction est indiscernable du pic d'adsorption-désorption des ions sulfate pour le plan (111).

Les quantités d'électricité mises en jeu lors de l'oxydation Q_{ox} et de la réduction Q_{red} ont été déterminées par intégration des pics de courant correspondants et sont transcrites dans le tableau.

	Q_{red} (μC/cm²).		Q_{ox} (μC/cm²).	
	Échantillon 1.	Échantillon 2.	Échantillon 1.	Échantillon 2.
(110)...........	504 ± 25	510	510	535
(100)...........	570 ± 35	570	590	560
(111)...........	620 ± 35	610	590	610

Il est difficile de comparer les quantités d'électricité mises en jeu lors de la formation et de la réduction du composé superficiel car la cinétique diffère suivant le plan considéré; ces quantités d'électricité correspondent donc à des taux de recouvrement différents pour chaque plan.

On peut conclure que, non seulement la structure de l'interphase est influencée par l'orientation cristallographique de la surface [(1), (2), (3)], mais également la cinétique des réactions de formation et de réduction des composés superficiels oxygénés.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) J. Clavilier, A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.
(2) A. Hamelin, J. Clavilier et G. Valette, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 435.
(3) A. Hamelin, M. Sotto et G. Valette, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 213.
(4) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
(5) M. Petit et J. Clavilier, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 145.
(6) M. W. Breiter, *J. Electroanal. Chem.*, 7, 1964, p. 38-49.
(7) J. Lecœur, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1970.

*(Laboratoire d'Électrolyse
du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue,
Hauts-de-Seine.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la structure des alliages eutectiques aluminium-béryllium obtenus par solidification unidirectionnelle.* Note (*) de MM. JEAN-PIERRE TROTTIER et RENÉ GRAF, présentée par M. Robert Legendre.

La solidification unidirectionnelle d'un alliage Al-Be à 0,80 % en poids de béryllium donne un eutectique à morphologie fibreuse. L'orientation réciproque des deux phases a été déterminée par les rayons X et la microscopie électronique. Les grains eutectiques présentent deux orientations de croissance, dont l'une est liée à l'existence de dendrites d'aluminium en début de solidification. Une dissolution sélective de la matrice aluminium permet l'obtention de monocristaux filamentaires de béryllium.

Le diagramme d'équilibre du système binaire Al-Be présente un point d'eutexie à 0,87 % en poids de béryllium ([1]), ce qui correspond à une fraction volumique de 1,26 %. De nombreux travaux sur la solidification unidirectionnelle des alliages de composition eutectique ont montré que lorsque la fraction volumique de la phase minoritaire est inférieure à 30 %, celle-ci cristallise en général sous forme de monocristaux filamentaires. Le but de ce travail est d'abord de vérifier si tel est le cas pour l'eutectique Al-Be et, dans l'affirmative, de déterminer la structure micrographique et cristallographique de l'alliage orienté, puis d'obtenir par dissolution sélective de la matrice des monocristaux filamentaires de béryllium.

Les alliages Al-Be nous ont été fournis par la Société Péchiney. Leur composition est légèrement hypoeutectique : 0,80 % en poids de béryllium. Les principales impuretés sont : Cu 0,0080 %, Ni 0,0030 %, Fe 0,0030 % et Si 0,0025 %.

L'appareillage de solidification est constitué par un four annulaire mobile à résistance, qui se déplace le long d'un tube vertical en quartz dans lequel on peut faire le vide. A l'intérieur de cette enceinte se trouve un lingot de 15 mm de diamètre et 200 mm de longueur, contenu dans un creuset de graphite. Les essais sont effectués sous un vide partiel de 10^{-2} Torr, ce qui limite la vaporisation de l'aluminium. La solidification s'effectue de bas en haut aux vitesses de 0,9, 1,5, 1,95 et 3 cm/h. Le gradient thermique dans le liquide au niveau du front de solidification est de 40°C/cm.

Les lingots obtenus présentent deux parties distinctes, qui s'expliquent par la composition hypoeutectique de l'alliage de départ : la première occupe le tiers de la longueur à partir de la base et présente des dendrites d'aluminium et des zones eutectiques; la seconde est de structure purement eutectique.

Les grains eutectiques ont une morphologie fibreuse; toutefois, dans un même lingot on peut observer des grains de structure très régulière (*fig.* 1) et des grains adjacents plus irréguliers (*fig.* 2). La variation de la distance interfibre λ en fonction de la vitesse de croissance V suit sensiblement la loi $\lambda^2 V =$ Cte.

La dissolution sélective de la matrice aluminium peut s'effectuer à 25°C dans une solution contenant 5 g KOH, 5g Na_3PO_4, 5 g EDTA et 100 g H_2O. Les fibres extraites (*fig.* 3) d'un lingot solidifié à 3 cm/h ont un diamètre de 0,3 μ m et une longueur de plusieurs millimètres.

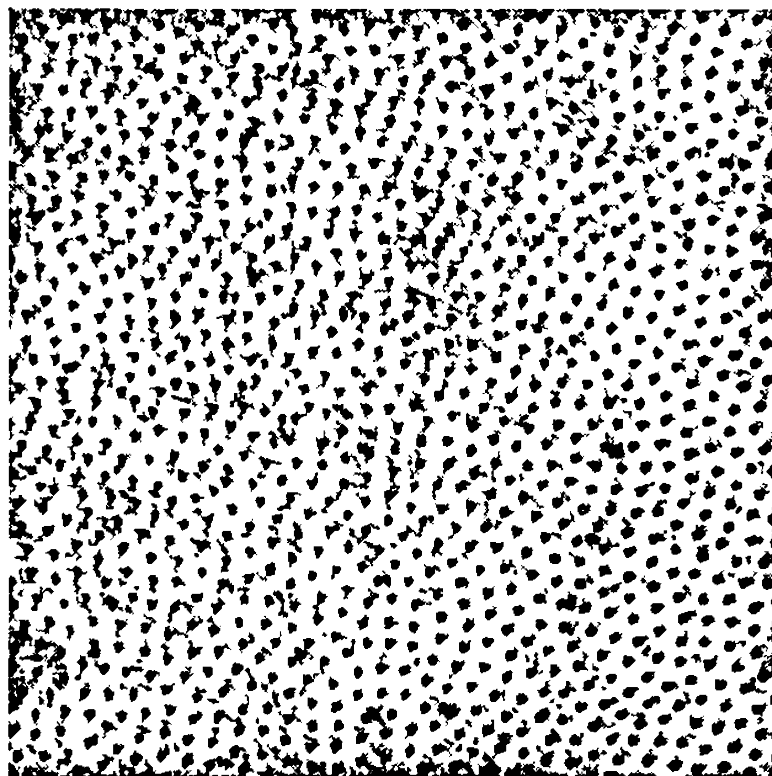


Fig. 1.

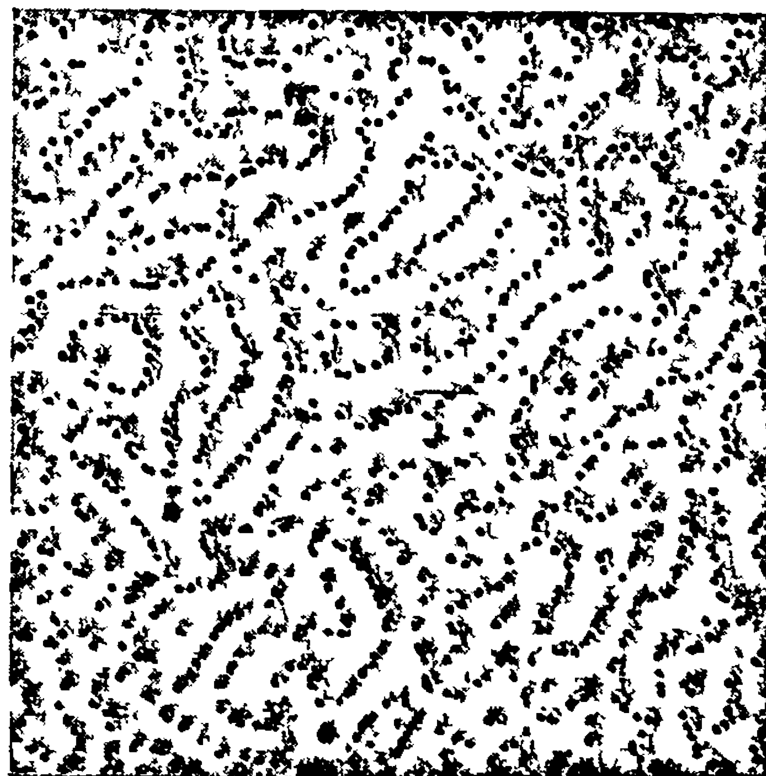


Fig. 2.

Fig. 1. — Grain à structure régulière. Micrographie optique, γ = 400.

Fig. 2. — Grain à structure irrégulière. Micrographie optique, γ = 400.



Fig. 3.

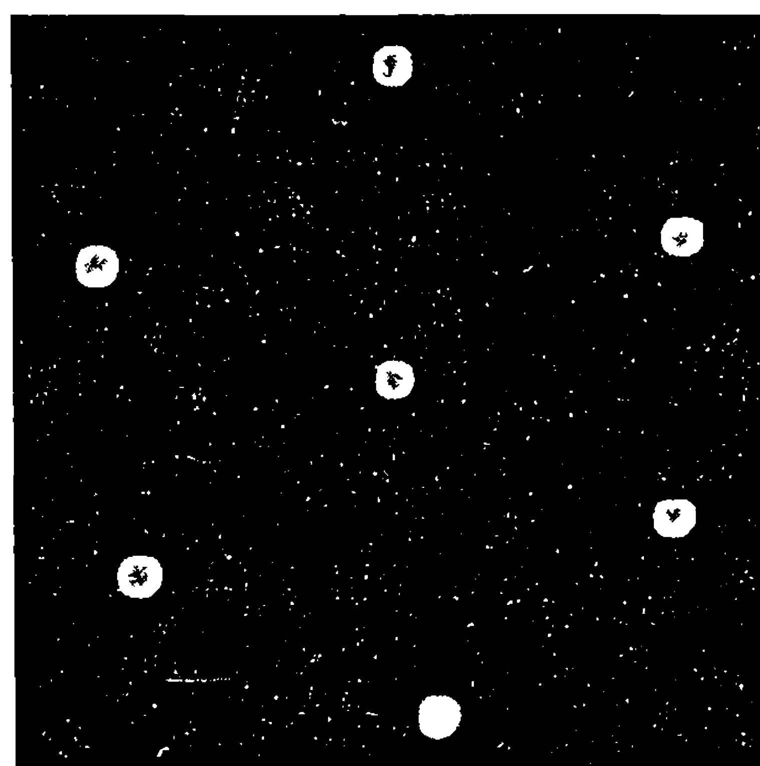


Fig. 4.

Fig. 3. — Fibres de béryllium. Micrographie électronique par balayage, γ = 540.

Fig. 4. — Section normale à l'axe de croissance $[001]_{Al}$. Micrographie électronique par balayage, γ = 5 300.

La direction de croissance de la matrice a été déterminée par la méthode de Laue en retour, en utilisant le rayonnement X d'un tube à anode de cuivre. Dans la première partie du lingot, la direction de croissance des grains est voisine d'une rangée $[001]_{Al}$ et correspond à celle généralement

observée lors de la croissance des métaux CFC. C'est en particulier la direction de croissance des dendrites d'aluminium ([2]). On peut donc penser que les dendrites se développant à l'avant du front de solidification déterminent l'orientation de l'eutectique qui croît simultanément. Dans la

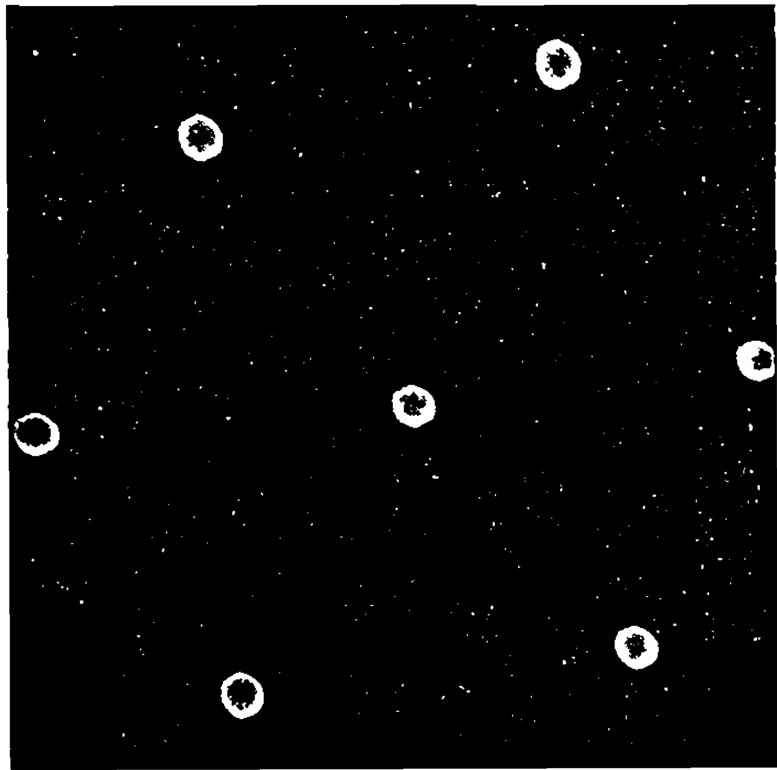


Fig. 5.

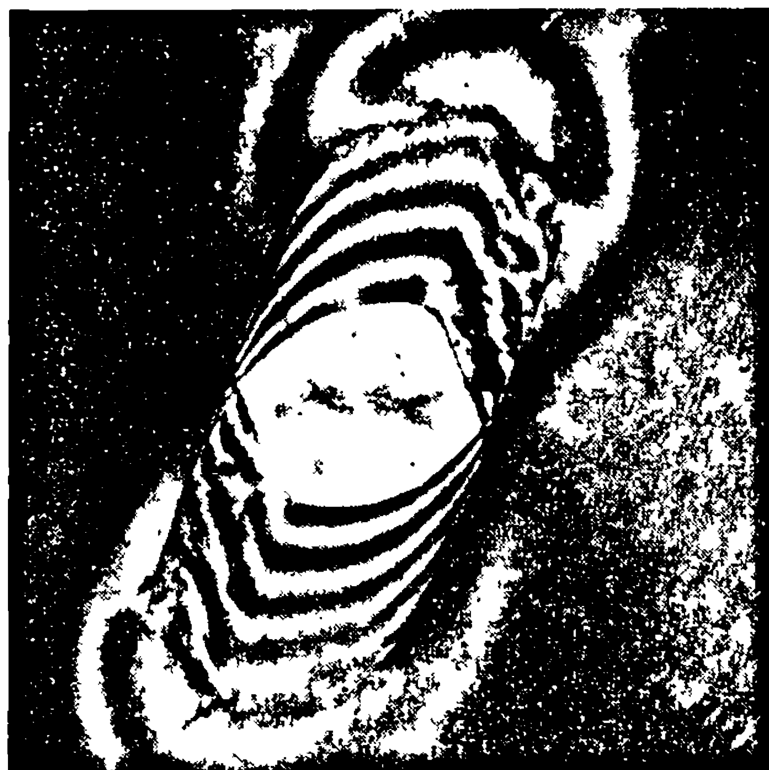


Fig. 6.

Fig. 5. — Section normale à l'axe de croissance $[011]_{Al}$. Micrographie électronique par balayage, $\gamma = 5\,300$.

Fig. 6. — Interface fibre matrice. Microscopie électronique par transmission, $\gamma = 54\,000$.

seconde partie du lingot, lorsque les dendrites ont disparu par enrichissement progressif du liquide en béryllium, il se produit une germination conduisant à des grains d'orientation de croissance parallèle à une rangée $[011]_{Al}$. Ces grains de développent au détriment de ceux qui ont gardé l'orientation initiale.

La nature de la direction de croissance ne semble pas avoir de grande influence sur la régularité de la microstructure, ni sur la distance interfibre, par contre la forme des fibres est différente. Lorsque la matrice croît parallèlement à une rangée $[001]_{Al}$ la section des fibres est grossièrement carrée (*fig.* 4); lorsque cette direction est parallèle à $[011]_{Al}$ leur section est plutôt hexagonale (*fig.* 5).

Les échantillons destinés à l'étude par microscopie électronique sont amincis en cellule sous 27 V dans une solution composée en volume de 66 % CH_3OH et 34 % HNO_3 ($d = 1{,}33$), puis examinés sous 100 kV à l'aide d'un microscope « Philips » EM 200.

Quelle que soit l'orientation de croissance de la matrice, les fibres se développent parallèlement à l'axe sénaire du béryllium et ont donc une orientation différente de celle obtenue par voie gazeuse ([3]). L'orientation réci-

proque des deux phases, déterminée par la diffraction des électrons, est exprimée par les deux groupes de relations :

$$\text{I}\left\{\begin{array}{l}[001]_{Al}//[001]_{Be}//\text{Direction de croissance,}\\ (100)_{Al}//(10\bar{1}0)_{Be};\end{array}\right.$$

$$\text{II}\left\{\begin{array}{l}[011]_{Al}//[001]_{Be}//\text{Direction de croissance,}\\ (100)_{Al}//(10\bar{1}0)_{Be}.\end{array}\right.$$

Les micrographies électroniques (*fig.* 6) montrent une interface présentant deux parties planes, toujours parallèles à la direction des plans $(100)_{Al}$, et deux parties courbes, de forme différente suivant l'orientation de croissance de la matrice. Lorsque la direction de croissance est $[001]_{Al}$, les surfaces courbes sont aplaties suivant les plans parallèles $(010)_{Al}$ et $(1\bar{2}10)_{Be}$, ce qui explique la section grossièrement carrée des fibres correspondantes. Lorsque la direction de croissance est $[011]_{Al}$, elles sont aplaties suivant deux directions de plans, d'une part $(1\bar{1}00)_{Be}$ proche de $(1\bar{1}1)_{Al}$ et d'autre part $(01\bar{1}0)_{Be}$ proche de $(\bar{1}\bar{1}1)_{Al}$, ce qui explique la section grossièrement hexagonale des fibres observées dans ce cas.

Pour les deux orientations, le parallélisme des plans $(100)_{Al}$ et $(10\bar{1}0)_{Be}$, ainsi que leurs distances réticulaires voisines, conduisent à une cohérence partielle des deux réseaux de part et d'autre des interfaces courbes. Par contre, on ne peut trouver de coïncidence à courte distance entre les sites atomiques de ces plans, et donc de part et d'autre des interfaces planes des fibres.

Lorsque la matrice croît suivant $[011]_{Al}$, on note en outre une coïncidence des plans atomiques tous les cinq plans $(011)_{Al}$ et tous les quatre plans $(0001)_{Be}$, perpendiculaires à la direction de croissance. On peut alors définir des mailles planes parallèles, de paramètres sensiblement égaux, contenues dans les plans $(0\bar{1}1)_{Al}$ et $(1\bar{2}10)_{Be}$. Cette cohérence partielle, qui doit conduire à une diminution de l'énergie interfaciale entre les deux phases pourrait expliquer le développement préférentiel des grains d'orientation $[011]_{Al}$ lors de la disparition des dendrites d'aluminium.

(*) Séance du 7 septembre 1970.

(1) H. W. L. Philips, *Annotated equilibrium diagrams* n° 19, Institute of Metals, London, 1956.

(2) G. Wassermann et J. Grewen, *Texturen Metallischer Werkstoffe*, Springer, Berlin, 1962, p. 122.

(3) V. M. Amonenko, I. I. Papirov, G. F. Tikhinskii et V. A. Finkel, *Fiz. Metal. Metalloved*, 13, n° 6, 1962, p. 928.

(*Laboratoire de Rayons X*
de l'Office National d'Études et de Recherches
Aérospatiales,
29, *avenue de la Division-Leclerc,*
92-*Châtillon-sous-Bagneux,*
Hauts-de-Seine.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence de « figures thermiques » sur la surface des joints de grains de l'aluminium rompus en présence de gallium liquide.* Note (*) de MM. **Claude Brichet, Luc Peeters, Claude Roques-Carmes** et **Gérard Wyon**, présentée par M. Georges Chaudron.

Différents traitements thermiques de trempe et réchauffage ont été effectués sur des éprouvettes polycristallines d'aluminium dans le but de montrer que les « figures thermiques » peuvent prendre naissance non seulement à l'interface métal-oxyde superficiel mais aussi à l'interface entre deux grains voisins. L'observation de la surface des joints de grains a été rendue possible en utilisant du gallium liquide qui permet la séparation des cristaux d'aluminium.

La condensation de lacunes à l'interface métal-oxyde de l'aluminium permet à la suite de certains traitements thermiques, la formation de petites cavités à contours souvent géométriques appelées « figures thermiques ».

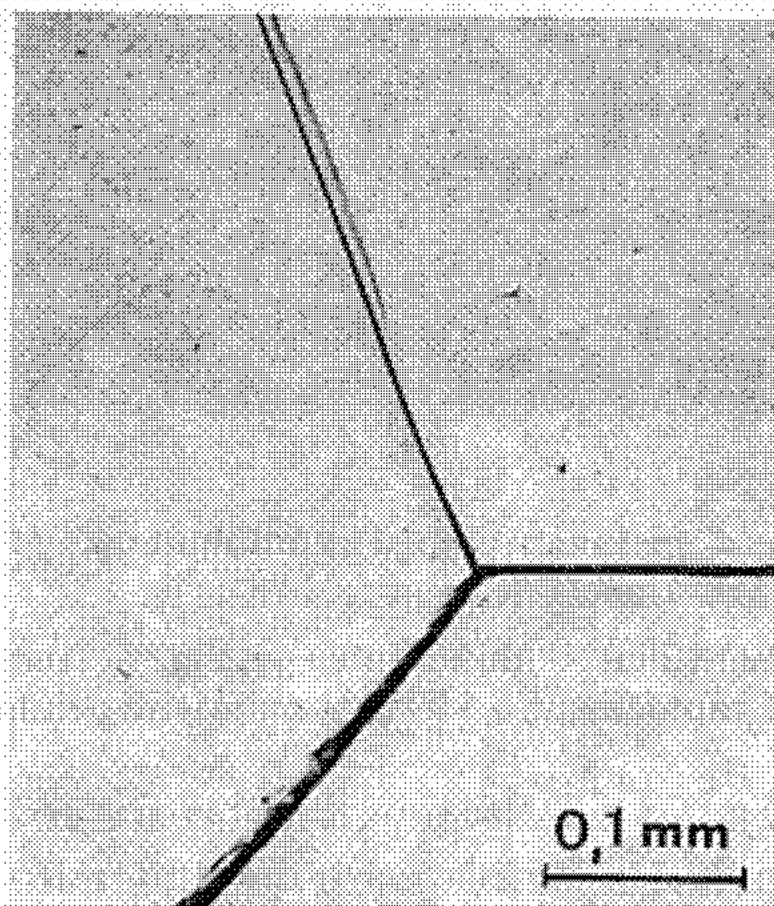


Fig. 1.

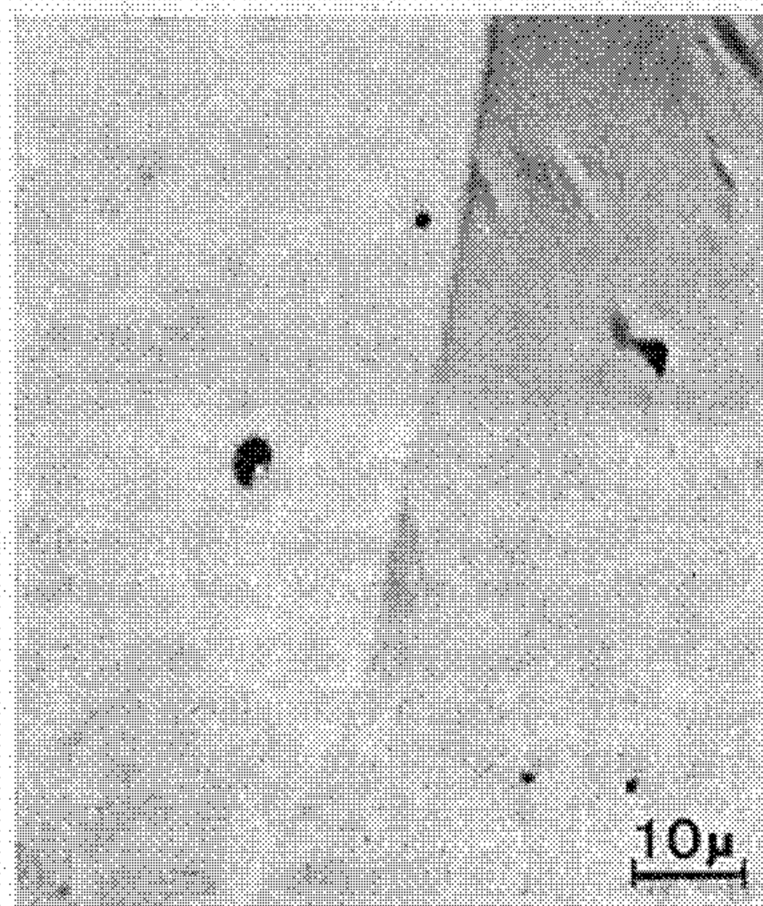


Fig. 2.

Fig. 1. — Micrographie de la surface d'un échantillon d'aluminium de titre 99,999 % après un traitement de trempe depuis 640°C à l'eau glacée.

Fig. 2. — Micrographie de l'interface entre deux grains du même échantillon que précédemment (cf. *fig.* 1) après rupture en présence de gallium liquide.

Celles-ci se développent aussi bien durant le refroidissement lent depuis les hautes températures [(1) à (3)] que durant un réchauffage après trempe [(3), (4)].

Afin de montrer que des « figures thermiques » peuvent prendre naissance non seulement à l'interface métal-oxyde, mais aussi à l'interface entre deux cristaux voisins, des éprouvettes de 3 mm d'épaisseur, à très gros grains, ont été préparées par la méthode de l'écrouissage critique à partir

d'un aluminium titrant 10.10^{-6} Mg, 6.10^{-6} Si, $0,6.10^{-6}$ Fe et $0,6.10^{-6}$ Cu. Un recuit effectué à 640°C pendant 3 jours, a ensuite permis d'obtenir une configuration assez stable des joints, condition indispensable pour pouvoir observer après rupture, des surfaces de joints relativement planes. Après un refroidissement des éprouvettes à l'air, celles-ci sont polies électrolytiquement au bain Jacquet, ce qui permet la comparaison des « figures thermiques » superficielles avec celles éventuellement présentes

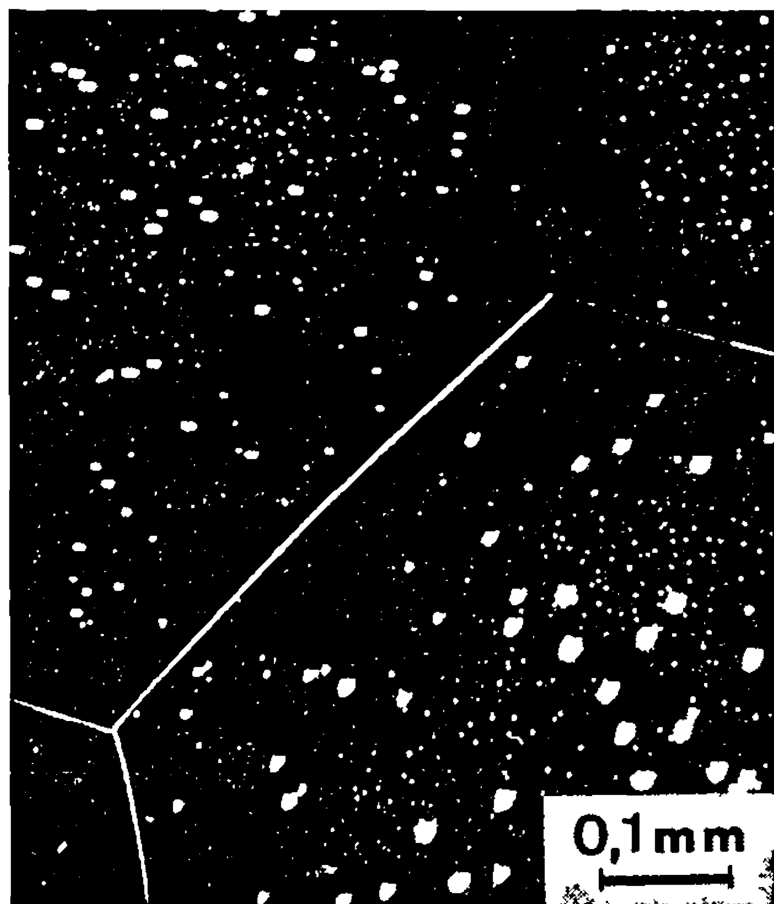


Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Micrographie en fond noir de la surface d'un échantillon d'aluminium 99,999 % après un traitement de refroidissement à 200°C/h depuis 640°C.

Fig. 4. — Micrographie de la surface d'un échantillon d'aluminium 99,999 % trempé depuis 640°C jusqu'à l'eau glacée puis réchauffé rapidement à 350°C et maintenu pendant 1 h à cette température.

dans les joints. Puis les échantillons subissent l'un des deux types de traitements suivants :

— Chauffage durant 1 h à 640°C suivi d'un refroidissement à différentes vitesses comprises entre celle d'une trempe à — 45°C (dans une solution de $CaCl_2$) et celle d'un refroidissement au four à 200° C/h.

— Chauffage durant 1 h à 640°C suivi d'une trempe à l'eau à 0°C et d'un réchauffage à 350°C [5] réalisé, soit par montée lente en température à 350°C/h, soit par immersion dans un bain de sel, qui assure une mise en température quasi immédiate. Dans les deux cas, le temps de maintien à 350°C a été de 1 h.

Après ces différents traitements thermiques les éprouvettes ont été rompues intergranulairement en utilisant la propriété que possède le gallium liquide de migrer dans les joints de grains de l'aluminium sans perturber

notablement le faciès intergranulaire (⁶). La pénétration de ce film liquide s'accompagne d'une décohésion intergranulaire de l'éprouvette pour des contraintes voisines de la limite élastique. L'examen au microscope optique de la surface des joints est alors rendu possible.

Les résultats les plus importants sont résumés ici :

a. après trempe à — 45 ou 0°C les « figures thermiques » n'apparaissent ni sur la surface des cristaux, ni sur celle des joints (*fig.* 1 et 2);

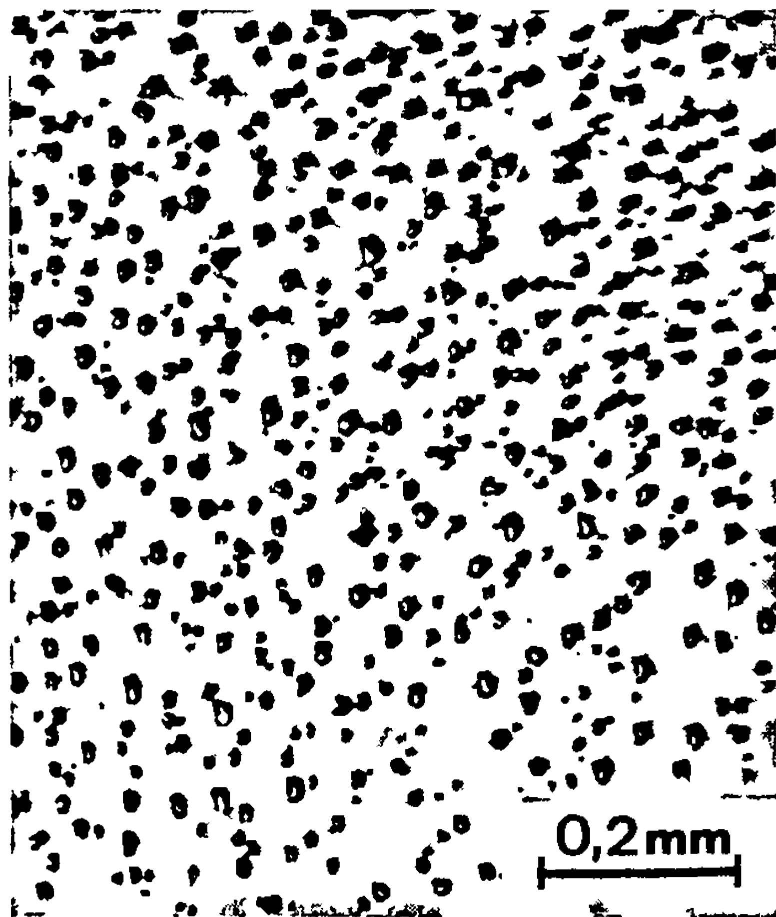


Fig. 5 *a.*

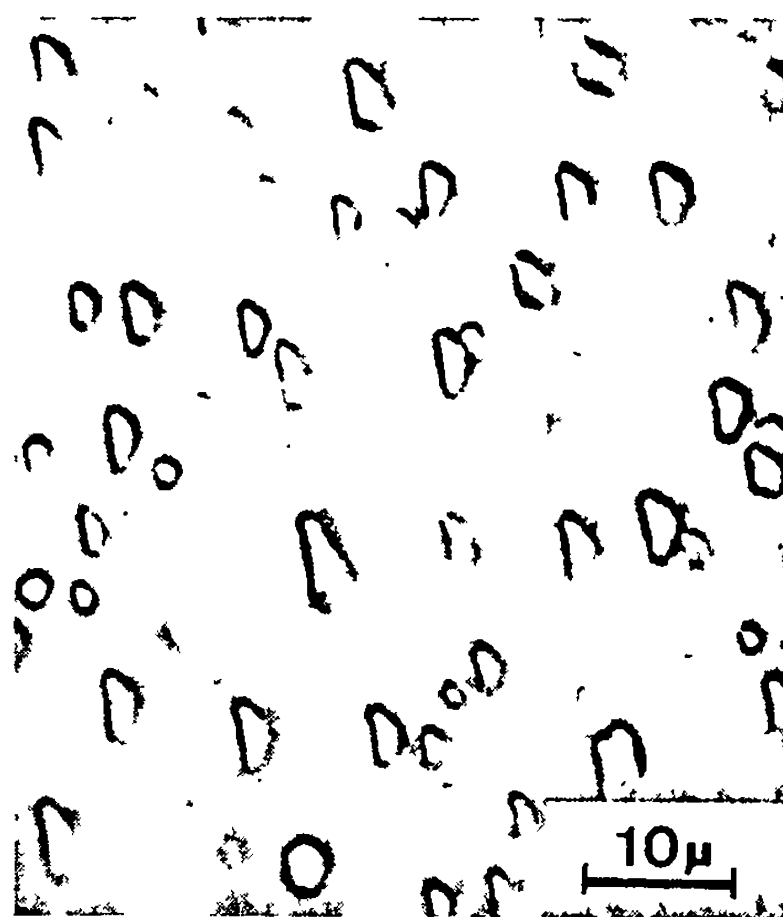


Fig. 5. *b.*

Fig. 5 (*a* et *b*). — Micrographie de l'interface entre deux grains du même échantillon que précédemment (cf. *fig.* 4) après rupture en présence de gallium liquide.

b. un refroidissement au four fait apparaître des « figures thermiques » seulement au niveau de l'interface métal-oxyde superficiel et non dans le plan du joint. Cette dernière observation est en accord avec le fait qu'il existe en surface, de part et d'autre du joint, un liséré privé totalement de « figures thermiques », aucune figure n'étant perceptible à l'aplomb même de ces joints (*fig.* 3);

c. après trempe et réchauffage à 350°C de nombreuses « figures thermiques » sont *visibles sur les deux types d'interfaces.* Dans le cas d'observations effectuées sur la surface des grains les « figures thermiques » très fines et très nombreuses sont réparties uniformément à l'interface métal-oxyde : non seulement les lisérés appauvris sont inexistants mais des figures plus nombreuses ou plus grosses sont visibles à l'aplomb des joints et des sous-joints (*fig.* 4) Dans le cas d'observations effectuées sur la surface des joints de très nombreuses figures sont de même présentes dans les joints, même si la vitesse de réchauffage est extrêmement rapide (*fig.* 5);

d. après refroidissement lent (150°C/h) depuis 640°C, un réchauffage ultérieur à 350°C ne fait apparaître aucune *nouvelle* figure thermique pas plus en surface que dans les joints.

En conclusion, ces différentes observations montrent qu'après un traitement de refroidissement lent depuis des hautes températures les deux types d'interfaces se comportent de façon différente, l'interface entre les grains ne permettant pas la formation des « figures thermiques » bien qu'à l'interface métal-oxyde celle-ci soit possible. Par contre, après un traitement de trempe et réchauffage les deux types d'interfaces se comportent identiquement en ce qui concerne l'apparition des figures. Il semble donc que la formation de « figures thermiques » soit liée à la nature de l'interface, à la vitesse de migration des lacunes dans cette interface ainsi qu'au flux de lacunes y parvenant. Une étude comparative de la taille et de la densité des figures sera entreprise afin de déterminer les conditions de germination et de croissance des « figures thermiques » dans les deux types d'interfaces.

(*) Séance du 31 août 1970.

(1) G. WYON, J. MARCHIN et P. LACOMBE, *Rev. Met.*, 53, 1956, p. 945.

(2) Y. P. DOHERTY et R. S. DAVIS, *Acta Met.*, 7, 1958, p. 118.

(3) G. WYON, *Thèse*, Paris, 1968.

(4) A. MARMAI, G. WYON et M. LEROY, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 552.

(5) Température qui s'est révélée optimale pour développer des figures thermiques décelables à faible grossissement.

(6) C. ROQUES-CARMES, M. AUCOUTURIER et P. LACOMBE, *Mém. scient. Rev. Met.*, 67, n° 4, 1970, p. 367.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris, Laboratoire associé au C. N. R. S.*, n° 78, 60, *boulevard Saint-Michel*, 75-*Paris*, 6e et *Laboratoire de Métallurgie, de la Faculté des Sciences*, Bât. 410-415, 91-*Orsay, Essonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Évolution structurale de l'austénite formée par chauffage rapide de l'acier maraging à 18 % de nickel.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Thévenin** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Après homogénéisation en phase γ (par exemple 8h à ∼ 1000°C), l'acier maraging à 18 % de nickel est le siège, lors d'un refroidissement lent, d'une transformation martensitique massive à partir de 190°C. Par revenu à vitesse lente (300°C/h) cette martensite évolue en trois étapes distinctes

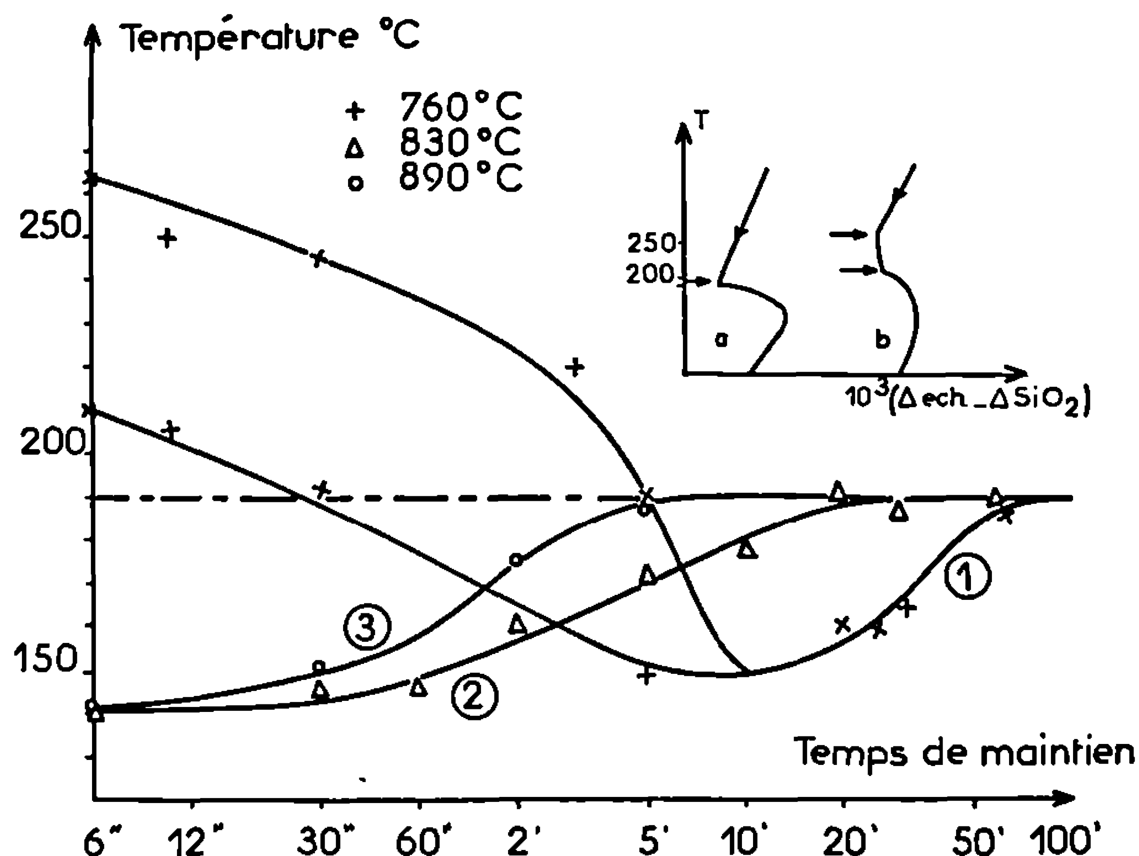


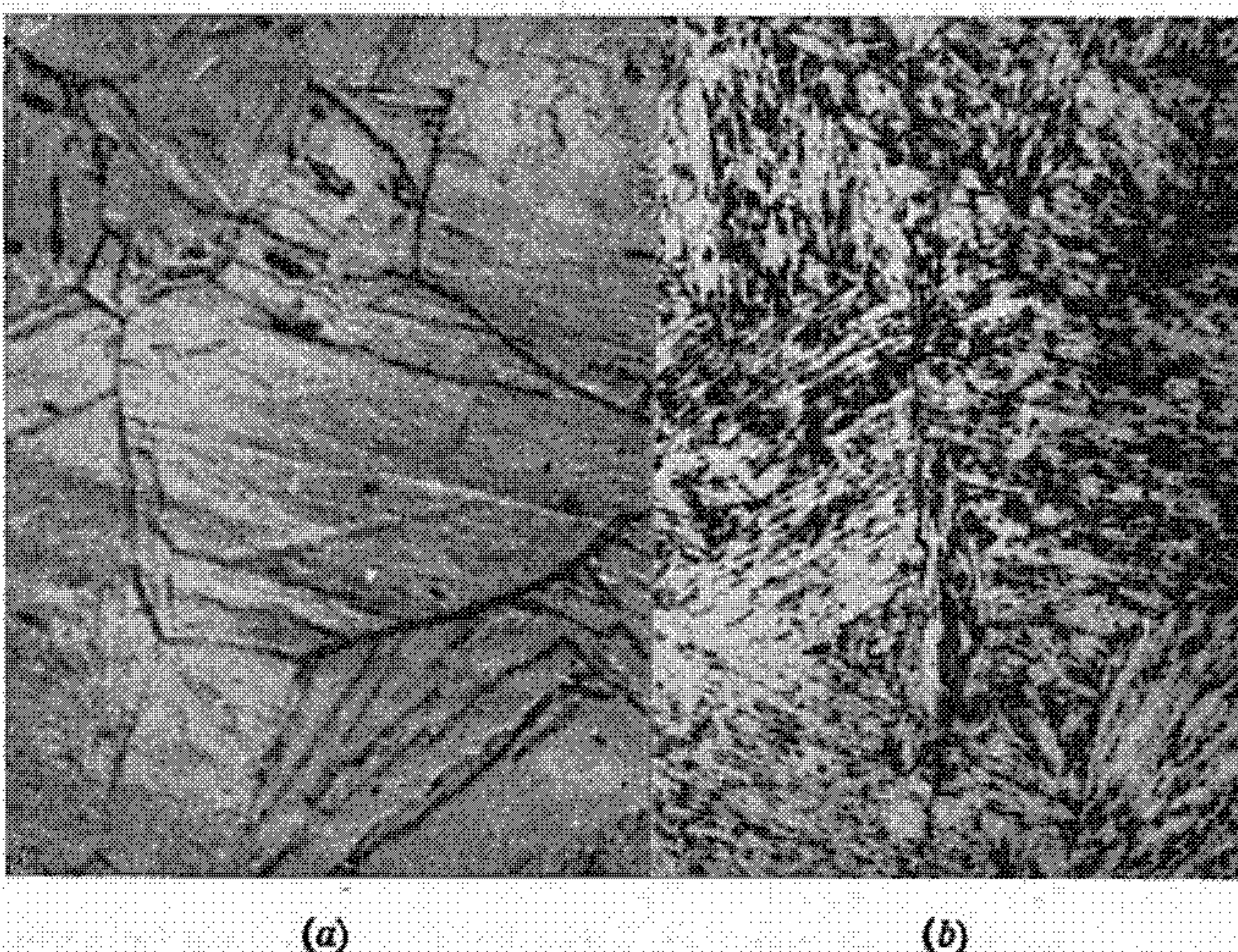
Fig. 1. — Évolution du point M_s à la suite de traitements isothermes aux différentes températures choisies dans le domaine γ.

(*a*) Courbe de refroidissement obtenue après homogénéisation en γ.
(*b*) Courbe de refroidissement obtenue après traitement sans maintien isotherme à 760 °C

dans un intervalle de températures comprises entre 590 et 785°C ([1]). Par contre, lors d'un revenu effectué à vitesse rapide (1000°C/mn), la réversion de cette martensite se produit en un seul stade, entre 675°C (A_s) et 700°C (A_f). Dans ce cas, si on refroidit l'alliage sitôt franchi le point A_f, on observe que la transformation martensitique débute à température supérieure à 190°C; d'autre part, divers traitements (isothermes ou anisothermes) effectués dans le domaine γ entraînent une évolution du point M_s. L'objet de cette Note est de préciser la nature de cette évolution essentiellement liée aux caractéristiques de l'austénite résultant d'une transformation brutale, réalisée par chauffage rapide.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un dilatomètre de trempe : les vitesses moyennes de chauffage étaient de 1000°C/mn, celles relatives aux refroidissements par trempe à l'air de 90°C/mn. Au préalable, les échantillons avaient été soumis à un traitement d'homogénéisation de 8 h à 1000°C.

Des chauffages rapides ont été effectués jusqu'à différentes températures du domaine γ : 760, 830 et 890°C, soit sans maintien à ces températures, soit avec maintien isotherme de durée comprise entre 10 s et 1 h. Les échantillons ayant subi ces divers traitements ont ensuite été examinés micrographiquement. L'évolution du point M_s peut être décrite à partir des résultats portés sur la figure 1 : on observe en fait deux évolutions distinctes selon que la température atteinte en phase γ est de peu supérieure au point A_f ou franchement plus élevée. Un échantillon seulement porté à 760°C puis



(a) (b)

Fig. 2. — Micrographies montrant la relation existant entre la structure brute de trempe (a) et celle de revenu avant grossissement du grain (b). (G × 200.)

refroidi conduit à deux points M_s situés respectivement à 265 et 210°C (courbe 1, *fig.* 1); après maintien de durée croissante à 760°C, on constate d'abord que ces deux points M_s tendent à se rapprocher (après 5 mn de maintien leurs températures sont respectivement de 190 et 150°C); au-delà de 10 mn de maintien, on n'observe plus qu'un point M_s unique à 150°C qui correspond d'ailleurs à un minimum de la courbe $M_s = f(t)$; cette courbe tend ensuite asymptotiquement vers 190°C, température pratiquement atteinte par un maintien de 1 h à 760°C. Par contre, si la martensite de départ est brutalement chauffée à 830 ou 890°C, on ne constate pas de dédoublement ultérieur du point M_s : la température M_s croît constamment depuis 140°C jusqu'à la même valeur asymptotique de 190°C (courbes 2 et 3, *fig.* 1). Cette limite est atteinte respectivement au bout de 5, 20 ou 60 mn pour les trois températures de traitement en γ choisies : soit dans l'ordre correspondant 890, 830 et 760°C.

Par ailleurs, l'analyse des courbes de refroidissement final montre que l'amplitude de la transformation martensitique varie également en fonction du traitement effectué en phase γ. A titre d'exemple, on peut signaler qu'après chauffage rapide à 760 ou à 830°C, puis refroidissement immédiat, on stabilise respectivement 30 ou 20 % d'austénite à 20°C; cette proportion d'austénite retenue tend à diminuer si l'on effectue des maintiens en phase γ de durée croissante ou si l'on chauffe à température plus élevée — et ce, de façon plus rapide que ne l'indiquerait la variation du point M_s.

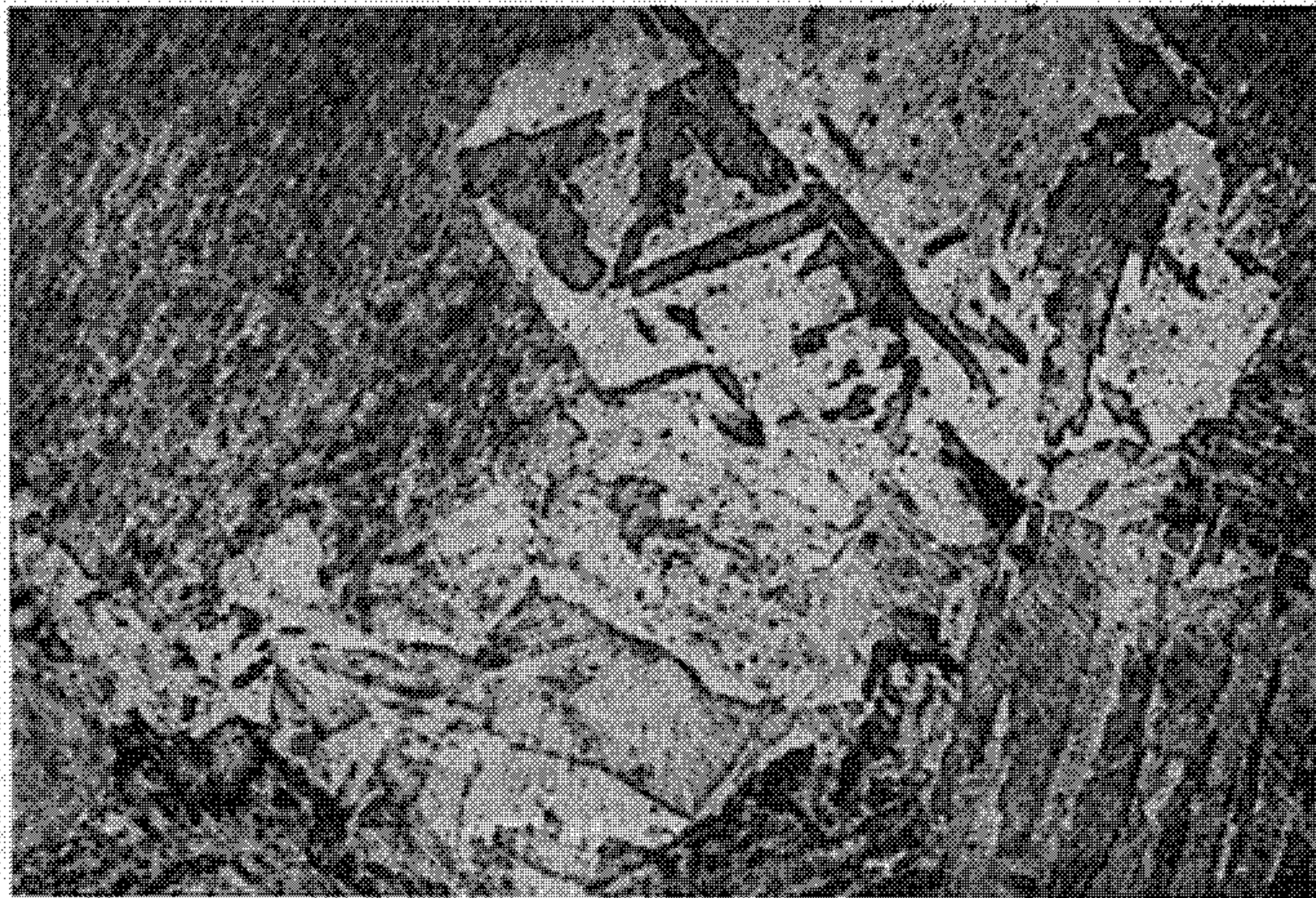


Fig. 3. — Structure de l'alliage après début du grossissement de grains. (G × 600.)

Parallèlement, l'étude micrographique a mis en évidence deux faits essentiels. En premier lieu, les structures obtenues après chauffage rapide en γ et refroidissement sont étroitement liées à celle de la martensite massive de départ : il est en effet possible de retrouver le réseau de joints primitifs de γ ainsi que l'orientation relative et l'emplacement des anciennes plaquettes de martensite (*fig.* 2). En second lieu, aux trois températures considérées de traitement en γ, il apparaît de nouveaux grains (*fig.* 3) dont la taille croît en fonction du temps de maintien; lors du refroidissement final, de la martensite massive normale se développe alors au sein de ces nouveaux grains d'austénite.

Les différents résultats expérimentaux obtenus permettent de formuler une hypothèse en ce qui concerne l'évolution structurale de l'alliage dans le domaine γ. Tout d'abord, le fait que la transformation martensitique soit décomposée en deux stades distincts après chauffage à 760°C (sans maintien à cette température) ne peut s'interpréter que si l'on suppose l'existence d'une certaine hétérogénéité du titre en nickel de la phase austénitique formée : il se produirait donc un début de décomposition de la

martensite de départ, par diffusion à courte distance, malgré la grande vitesse de chauffage; cependant cette hétérogénéité disparaît très rapidement, puisqu'un simple maintien isotherme de 10 mn à 760°C élimine tout dédoublement de la transformation martensitique; il en est de même si l'on chauffe simplement l'alliage à plus haute température en γ, par exemple 830°C.

Par ailleurs, les examens micrographiques révèlent une hérédité de structure qui semble indiquer que lors d'un chauffage rapide la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ se produit essentiellement par un mécanisme sans diffusion; il s'ensuit que l'austénite ainsi formée est très morcelée et que son réseau est perturbé par les tensions induites par la transformation brutale $\alpha \rightarrow \gamma$.

Au refroidissement, l'évolution du point M_s de l'alliage ainsi traité ne peut donc être liée à une hétérogénéité du titre en nickel d'une telle structure austénique. En fait, le maintien d'une certaine quantité d'austénite, observé pour des conditions données de traitement en phase γ, est lié à l'existence de ces tensions et au morcellement de la structure correspondante De plus, l'étude micrographique suggère que la remontée du point M_s vers 190°C est associée au développement d'un nouvel état de cristallisation; cette température M_s n'est en effet observée qu'après des conditions de traitement en γ telles que la structure issue de la transformation austénitique rapide soit totalement remplacée par les nouveaux grains formés. Ces derniers ne peuvent d'ailleurs se développer qu'aux dépens de la structure γ morcelée, grâce à l'énergie motrice créée par les tensions introduites par la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ (2).

En conclusion l'évolution du point M_s de l'austénite engendrée à la faveur d'une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ se produisant essentiellement sans diffusion, dépend étroitement de l'état structural de cette austénite qui est très différente de celle obtenue après traitement à température suffisamment élevée : en particulier, l'austénite formée pratiquement sans diffusion est constituée de fines plaquettes juxtaposées résultant du cisaillement de la martensite de départ; ce morcellement persiste dans la martensite qui se forme ensuite par trempe d'une telle structure et dont les caractéristiques sont nettement distinctes de celles de la martensite massive dérivant de l'austénite bien recristallisée obtenue par chauffage lent ou traitement à haute température en phase γ.

(*) Séance du 31 août 1970.

(1) J. P. Thévenin et G. Cizeron, *Métaux et Corrosion*, n° 522, 1969, p. 70.
(2) G. Krauss Jr et M. Cohen, *Trans. A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 1212.

(*Centre de Recherches métallurgiques,
de l'École des Mines de Paris,
Laboratoire associé au C. N. R. S.*, n° 78,
60, *boulevard Saint-Michel,
75-Paris*, 6e.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude des bandes p et β des hydrocarbures.* Note (*) de M. **Jean Pierre Gastmans** et Mme **Denise Fromanteau Gastmans**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les bandes p et β des hydrocarbures sont prévues d'une manière satisfaisante par les théories HMO-SCF, sans interaction de configuration. La déviation constatée sur 83 bandes appartenant à 48 hydrocarbures est de 1679 cm^{-1}, soit approximativement 0,2 eV.

Les auteurs constatent, comme plusieurs autres chercheurs avant eux, la transition β inexplicable du pentacène.

Lors d'un précédent travail (1), nous avions élaboré un nouveau processus HMO-SCF dont les équations de base étaient d'une part, l'équation de Longuet-Higgins et Salem (2) [éq. (1) et (2)] :

$$\beta_{rs} = \beta_0 e^{-\frac{R_{rs}-1,397}{0,3106}}, \quad (1)$$

$$R_{rs} = 1,574 - \frac{0,239}{1 \dfrac{0,444 p_{rs} + 0,0488 \pi_{rs,rs}}{0,632 p_{rs} + 0,0998 \pi_{rs,rs}} \left(\dfrac{1-p_{rs}}{p_{rs}}\right)}, \quad (2)$$

où $\beta_{rs} = \int \Phi_r \hat{H} \Phi_s d\tau$; R_{rs}, distance de liaison; p_{rs}, ordre de liaison; $\pi_{rs,rs}$, autopolarisabilité de liaison.

L'équation (2) n'est autre que l'équation de Coulson (3), où le facteur K est évalué à partir de p_{rs} et $\pi_{rs,rs}$.

Nous avions appliqué cette méthode à la prévision des distances de liaison (1), et les résultats que nous avions obtenus étaient les meilleurs connus jusqu'à présent, supérieurs même aux résultats de Boyd et Singer (4).

L'excellence des résultats théoriques obtenus sur l'état normal, nous a incités à appliquer cette méthode à l'état excité.

Il faut remarquer cependant que cette application est aléatoire, car l'autocohérence a été développée pour l'état normal et non pour l'état excité.

Introduction du recouvrement. — Du point de vue spectral, la supposition du recouvrement nul entraîne, comme conséquence désagréable, la dégénérescence des transitions $\psi_{m-1,m+1}$ et $\psi_{m,m+2}$. C'est d'ailleurs ce qui a incité Moffitt (5) à introduire une interaction de configuration, appelée par lui de premier ordre.

En HMO, la dégénérescence n'est qu'une conséquence arbitraire de la supposition du recouvrement nul; si nous introduisons une intégrale de recouvrement de 0,25 (valeur pour le benzène), les niveaux se réarrangent suivant l'équation suivante (6) :

$$n_j = \frac{m_j}{1 + 0,25\, m_j}, \quad (3)$$

Cependant, les transitions qui à présent ne sont plus dégénérées, n'obéissent pas à l'ordre énergétique expérimental.

TABLEAU.

Composé.	Bande p. Théor.	Bande p. Exp.	Bande β. Théor.	Bande β. Exp.
Butadiène	46 367	46 140	–	–
Hexatriène	36 260	37 450	–	–
Styrène	42 304	40 160	–	–
Octatétraène	30 431	33 000	–	–
Naphtalène	36 859	34 700	45 386	45 200
Décapentaène	26 829	29 940	–	–
1-phénylbutadiène	34 660	35 710	–	–
Biphénylène	32 394	27 800	42 592	40 125
Diphényl	39 647	39 760	–	–
Anthracène	26 527	26 400	40 389	39 700
Phénantrène	35 707	34 000	38 621	39 200
Stilbène	33 298	31 350	–	–
1.4-diphénylbutadiène	28 984	28 410	–	–
Pyrène	27 725	28 730	37 404	36 686
1.2-benzanthracène	28 260	27 886	34 977	34 772
1.6-diphénylhexatriène	25 969	26 530	–	–
Chrysène	31 181	31 300	36 746	37 358
Tétracène	19 922	21 109	34 876	36 130
3.4-benzophénantrène	32 628	30 619	35 080	35 577
1.8-diphényloctatétraène	23 680	25 350	–	–
3.4-benzopyrène	23 839	26 000	34 196	33 700
1.2-benzopyrène	29 404	30 160	34 570	34 600
Périlène	22 385	22 800	40 737	39 800
1.12-benzopérilène	26 056	25 800	32 246	33 000
Pentacène	15 567	17 400	27 507	32 300
Pentaphène	28 058	27 850	29 334	31 570
5.6-benzochrysène	32 233	31 200	32 648	34 190
1.2-benzochrysène	30 682	29 940	34 766	35 000
3.4-benzotétraphène	25 523	27 250	34 076	34 350
1.2; 3.4-dibenzanthracène	29 730	28 600	34 628	34 500
1.2; 5.6-dibenzanthracène	29 163	28 500	33 278	33 300
1.2; 7.8-dibenzanthracène	29 783	28 500	32 447	32 900
Anthantrène	19 507	23 100	33 365	32 300
3.4; 5.6-dibenzophénantrène	31 306	30 390	33 546	32 280
1.2-benzotétraphène	25 948	26 880	32 700	32 480
1.2-benzotétracène	21 647	22 080	32 203	31 400
1.10-diphényldécapentaène	22 093	23 580	–	–
Picène	30 605	30 440	33 591	34 900
1.12-diphényldodécahexaène	20 769	22 470	–	–
Naphto-(3′.4′; 3.4) pyrène	23 810	25 970	32 115	32 050
3.4; 8.9-dibenzopyrène	19 891	22 200	32 771	31 900
1.2; 4.5-dibenzopyrène	25 615	24 800	33 463	32 700
1.2; 6.7-dibenzopyrène	31 109	30 390	33 782	34 600
Zétrène	15 357	21 690	–	–
1.2; 3.4; 5.6-tribenzanthracène	30 776	29 280	32 527	32 900
1.2; 7.8-dibenzochrysène	29 110	28 400	33 933	33 220
Péropyrème	19 195	22 900	31 443	30 900
1.2; 7.8-dibenzotétracène	25 275	22 570	31 470	30 700

Pour respecter les polarisations des transitions, on doit admettre que les transitions expérimentales se passent dans l'ordre : $\alpha - p - \beta$, quand la théorie HMO avec recouvrement prévoit les transitions dans l'ordre : $p - \alpha - \beta$. La bande α est inexplicable.

Dans ce travail, nous ne traiterons que des transitions p et β obtenues par HMO-SCF après introduction du recouvrement suivant l'équation (3).

Présentation des résultats. — Dans le tableau, se trouvent les transitions calculées en cm^{-1}, obtenues par la théorie HMO-SCF des équations (1) et (2).

Les transitions NV_1 des polyènes sont assimilées aux bandes p des aromatiques, vu que théoriquement, il s'agit de transitions qui se réfèrent aux mêmes orbitales moléculaires.

Observations : Les équivalences énergétiques et les respectives déviations sont :

$$\gamma = 25\,600\ cm^{-1} \quad (\sigma = 1887\ cm^{-1}) \quad \text{pour la bande } p,$$
$$\gamma = 25\,100\ cm^{-1} \quad (\sigma = 1222\ cm^{-1}) \quad \text{pour la bande } \beta.$$

A dessein, nous avons calculé les transitions en assignant à γ des valeurs différentes suivant qu'il s'agit de bande p ou β.

On peut remarquer que la différence entre les valeurs des intégrales n'est que de 500 cm^{-1} et est due certainement en grande partie à la bande β tout à fait anormale du pentacène ([7]) et à la bande p du zétrène. Ceci montre que si nous avions introduit l'interaction de configuration dans notre système où le recouvrement est différent de zéro, les prévisions auraient sensiblement empiré. L'interaction de configuration ne paraît pas être une méthode recommandable dans le processus d'autocohérence HMO; le fait est en soi curieux et assez inattendu, car certains travaux [([8]), ([9])] ont montré que l'introduction d'une interaction dans les résultats HMO simples, était bénéfique; on pouvait donc s'attendre à ce qu'il allait en être de même pour l'autocohérence; ce qui ne paraît pas être vrai expérimentalement.

Au contraire, si nous donnons une seule et unique valeur à l'intégrale d'échange (25 400 cm^{-1}), nous obtenons une déviation statistique de 1679 cm^{-1} sur l'ensemble des données expérimentales; ce qui constitue un résultat très encourageant.

(*) Séance du 10 août 1970.

([1]) J. P. Gastmans et D. F. Gastmans, *Tetrahedron* (sous presse).
([2]) H. C. Longuet-Higgins et L. Salem, *Proc. Roy. Soc.*, A, 251, 1959, p. 172.
([3]) C. A. Coulson, *Ibid.*, A, 169, 1939, p. 413.
([4]) G. V. Boyd et N. Singer, *Tetrahedron*, 22, 1965, p. 3388.
([5]) W. Moffitt, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 320.
([6]) G. W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2025.
([7]) S. Shou Sin et L. Philippe, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1142.
([8]) J. Koutecky, J. Palduo et R. Zahradnik, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 3129.
([9]) I. Kichisuke et T. Nishimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1966, p. 645.

(Faculdade de Filosofia, Ciencias e Letras de Araraquara, Araraquara, S. P., Brésil.)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Configuration de l'allitol déterminée par les rayons X et par la relation Σ_2 de Sayre* [1], *Hauptman et Karle* [2]. Note [*] de Mlle **Cécile Stora**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le seul choix d'une origine de la maille cristalline a engendré le minimum de signes nécessaires, par application de la relation Σ_2, sans intervention de symboles. La molécule d'allitol est constituée par deux demi-chaînes presque planes et centro-symétriques de 4 atomes en zigzag (3 carbone + 1 oxygène), les autres atomes d'oxygène se plaçant par paire à l'extérieur de ces demi-chaînes.

L'allitol ($C_6H_{14}O_6$) est un sucre acyclique extrait des plantes [12], isomère du mannitol, du galactitol, etc. [[3] à [8]], mais qui avait d'abord été obtenu par synthèse [13]. La détermination de sa conformation a été entreprise par les rayons X [10].

Les paramètres de la maille cristalline, ainsi que le groupe spatial (P $2_1/c$) et le nombre de molécules (Z = 2), ont d'abord été obtenus par voie photographique [11], puis l'étude a été poursuivie au diffractomètre semi-automatique « E.N.R.A.F. » à trois cercles. La mesure à la demi-lune des angles θ inférieurs à $\pm 15°$ de 14 réflexions a permis d'affiner les paramètres par les moindres carrés, donnant :

$$\begin{aligned} a &= 4,716\ \text{Å} \quad (\sigma = 0,0024);\\ b &= 13,42\ \text{Å} \quad (\sigma = 0,0076);\\ c &= 6,628\ \text{Å} \quad (\sigma = 0,0034);\\ \beta &= 100,14\ \text{Å} \quad (\sigma = 0,022). \end{aligned}$$

Les intensités des 612 réflexions non nulles, mesurées par balayage $\theta/2\theta$ à temps constant, ont été corrigées par le facteur de Lorentz-polarisation et mises à l'échelle absolue par la méthode de Wilson. Les F_0^2 ainsi obtenus ont servi de base au calcul des grandeurs des facteurs de structure normalisés E [2], par le programme de Mornon (version Riche). La distribution des E correspond à celle d'un cristal effectivement centré [2].

L'emploi de la méthode d'addition symbolique nécessite la fixation préalable de l'origine de la maille par trois vecteurs $\vec{H}(h, k, l)$ linéairement indépendants [2], dotés du signe +, de valeur E élevée et choisis pour donner un grand nombre d'interactions par application de la relation Σ_2,

$$s E_{\vec{h}} \sim s \sum_{\vec{h}} E_{\vec{k}} . E_{\vec{h}-\vec{k}}$$

(où s signifie « signe de »), mais ne devant être de préférence ni mono ni bidimensionnels, pour éviter les contradictions.

Le calcul du nombre des interactions entre les E supérieurs à 1,5 (programme Mornon) aurait conduit, après élimination des vecteurs ayant un indice nul (025) (E = 3,76) et (102) (E = 2,07), à choisir les triplets fixant l'origine parmi les quatre premiers vecteurs $(12\bar{3})$ (E = 2,79),

$(31\bar{4})$ (E = 2,51), (263) (E = 2,59) et $(21\bar{4})$ (E = 2,39), dotés du signe +, mais l'application de Σ_2 n'engendra qu'une quinzaine de signes,. nécessitant ensuite l'emploi de symboles. Par contre, le triplet $(12\bar{3})$, (025), $(21\bar{4})$, fournit immédiatement une quarantaine de signes avec les E supérieurs à 1,85 et une centaine avec les E supérieurs à 1,5 sans sommation sur $\vec{K}$ et sans symboles, chaque vecteur du triplet ayant le signe +. Il fut donc adopté pour fixer l'origine. La détermination des signes avec les E supérieurs à 1,2 fut effectuée par le programme de Mornon. Les 173 signes

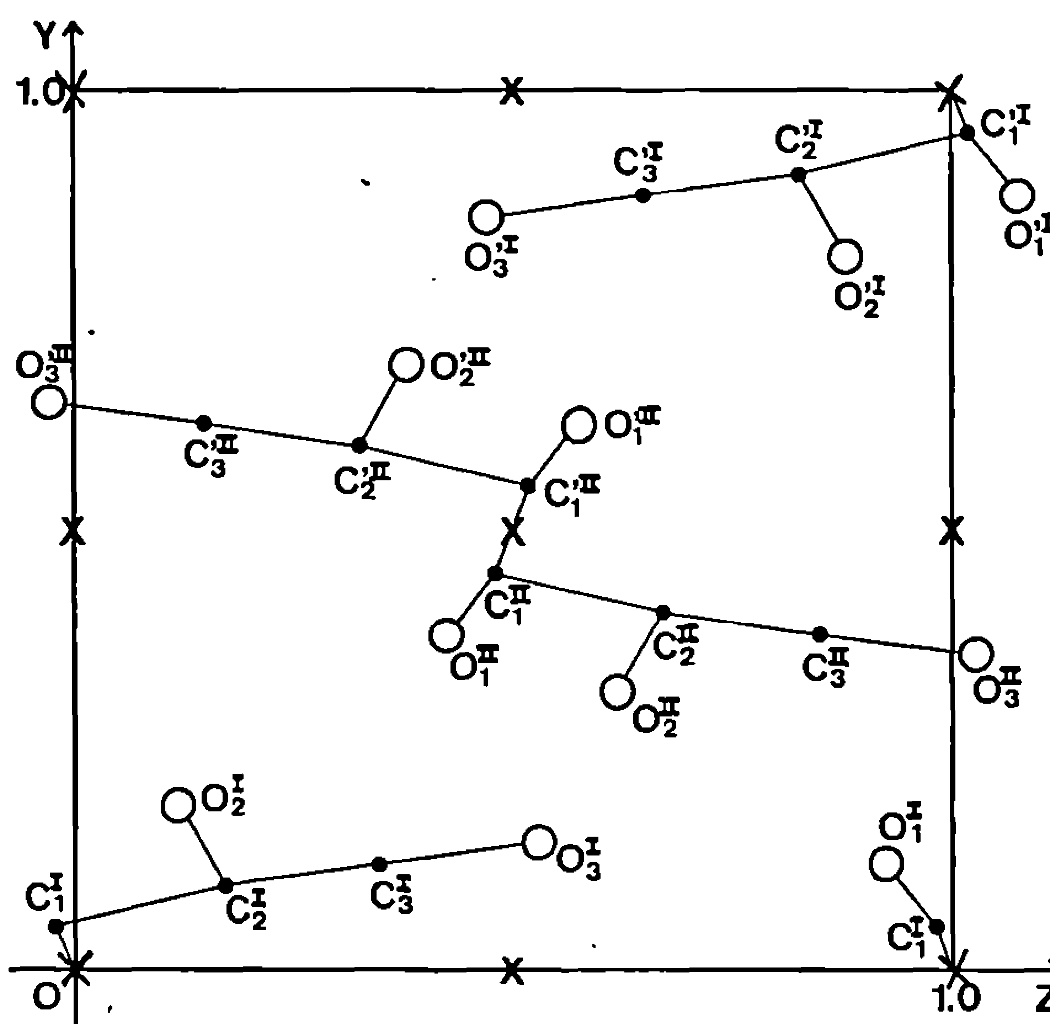


Fig. A.

obtenus furent introduits dans un calcul de densité de Fourier, tridimensionnel en E qui indiqua tous les atomes (sauf les hydrogène), avec des sommets plus élevés pour les oxygène que pour les carbone (les 39 premiers signes avaient déjà permis de mettre tous les atomes en place).

Les coordonnées des atomes, ainsi que le facteur de température de la maille (1,97) affecté à chaque atome, ont été affinés par les moindres carrés

TABLEAU.

Atomes.	$\frac{x}{a}$	σ.	$\frac{y}{b}$	σ.	$\frac{z}{c}$	σ.	B.
C_1^I	0,437	0,002	0,05	0,001	0,98	0,002	1,572
C_2^I	0,335	0,002	0,095	0,001	0,174	0,002	1,46
C_3^I	0,578	0,002	0,119	0,001	0,348	0,002	1,865
O_1^I	0,657	0,002	0,119	0,001	0,925	0,001	1,544
O_2^I	0,177	0,002	0,187	0,001	0,12	0,001	1,832
O_3^I	0,455	0,002	0,144	0,001	0,528	0,001	2,48

en trois cycles [programme de Busing et Lévy ([8])] (tableau). Le facteur d'accord

$$R = \frac{\sum \big|\, |F_o| - |F_c| \,\big|}{\sum |F_o|},$$

passa de la valeur 0,33 à 0,19 sans les plans nuls, indiquant que l'ébauche de la molécule était effectivement atteinte.

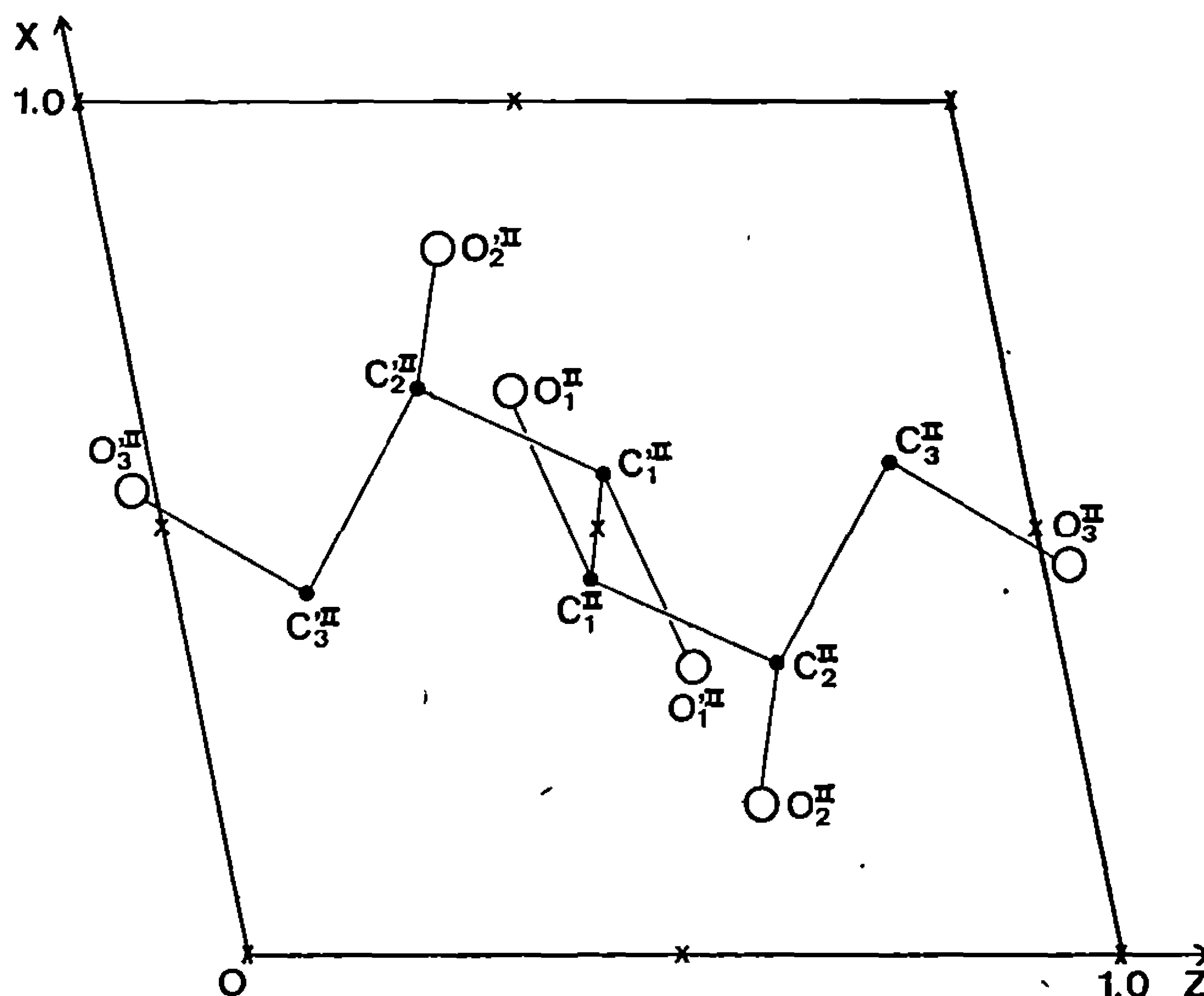


Fig. B.

Les figures A et B montrent que la molécule est constituée par deux demi-chaînes en zigzag de 4 atomes (3 de carbone et 1 d'oxygène), approximativement planes et centrosymétriques l'une de l'autre. Les quatre autres atomes d'oxygène se placent par paire à l'extérieur des plans des demi-chaînes, où ne se trouve pas le centre de symétrie.

La configuration de l'allitol diffère donc de celle des sept sucres acycliques (pentitols et hexitols) récemment étudiés [([3]) à ([8])]. Dans le D-L-arabinitol ([3]), le galactitol ([4]) et les trois formes du mannitol [([5]) et ([6])], tous les atomes de carbone forment, en effet, une chaîne en zigzag presque plane, tandis que dans le ribitol ([7]) et le xylitol ([8]), un des atomes de carbone terminaux de la chaîne bascule de 120° du plan des autres (à 1,2 Å), remplacé dans ce plan par l'atome d'oxygène uni à l'avant-dernier atome de carbone.

La mise en place des atomes d'hydrogène, ainsi que l'affinement des paramètres anisotropes, le calcul des distances interatomiques et des angles de valence, feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 7 septembre 1970.

(1) D. Sayre, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 60.
(2) E. Hauptman et J. Karle, *Solution of the phase problem. I. The centrosymetrical Crystal*, A. C. A. Monograph n° 3, 1953, Pittsburgh, Polycrystal Bookservice; J. Karle et I. M. Karle, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.
(3) F. D. Hunter et R. D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 1652.
(4) H. M. Berman et R. D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 435.
(5) H. M. Berman, G. A. Jeffrey et R. D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 442.
(6) H. S. Kim, G. A. Jeffrey et R. D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 1449.
(7) H. S. Kim, G. A. Jeffrey et R. D. Rosenstein, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 2223.
(8) H. S. Kim et G. A. Jeffrey, *Acta Cryst.*, B, 24, 1969, p. 2607.
(9) W. R. Busing et H. A. Lévy, C. F. memo, 59-4-37, Oak Ridge, National Laboratory.
(10) A la demande de M. Joseph Wiemann, qui nous en a fourni des cristaux ainsi que M. Victor Plouvier.
(11) Par Mlle Michèle Hamelin.
(12) V. Plouvier, *Comptes Rendus*, 1959, 249, p. 2828.
(13) R. Lespieau et J. Wiemann, *Comptes rendus*, 1932, 195, p. 886; J. Wiemann, *Thèse Doct. Se. Phys.*, Paris 1935, p. 53.

(*Laboratoire de Cristallochimie,*
E. R. n° 63,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur deux variétés allotropiques du trititanate de thallium* $Tl_2Ti_3O_7$. Note (*) de MM. **Alain Verbaere** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'action du carbonate de thallium sur l'oxyde TiO_2 nous a permis de préparer le trititanate de thallium $Tl_2Ti_3O_7$ susceptible d'exister sous deux formes allotropiques. $Tl_2Ti_3O_7\,\beta$ a fait l'objet d'une étude sur monocristal. Il cristallise dans le système orthorhombique, ses paramètres sont : $a = 21{,}52 \pm 0{,}02$ Å, $b = 17{,}01 \pm 0{,}02$ Å, $c = 3{,}770 \pm 0{,}005$ Å. Les conditions d'existence observées pour les taches de diffraction sont compatibles avec les groupes d'espace suivants : D_{2h}^{17} (*Amam*), C_{2v}^{16} (*Ama* 2), C_{2v}^{12} (A 2_1*am*).

Les systèmes Ti^{IV}-O-M^{I} (M étant un alcalin) ont fait l'objet de nombreux travaux. Anderson et Wadsley ont déterminé la structure de plusieurs de ces composés et mis en évidence un mécanisme de non stœchiométrie par assemblage de blocs $M_2Ti_3O_7$ et $M_2Ti_6O_{13}$ [(1) à (4)].

Nous avons déjà caractérisé dans le système Ti^{IV}-O-Tl^{I} le métatitanate Tl_2TiO_3 et le dititanate $Tl_2Ti_2O_5$ (5).

Le chauffage à 600°C pendant 4 h sous atmosphère inerte d'un mélange intime de Tl_2CO_3 et de TiO_2 correspondant à un rapport molaire Tl_2CO_3/TiO_2 égal à 0,35 suivi d'un broyage et d'un recuit de 3 h à la même température conduit à $Tl_2Ti_3O_7\,\alpha$ qui se présente sous l'aspect d'une poudre jaune. On obtient un résultat identique en opérant à des températures comprises entre 550 et 670°C. A température inférieure à 550°C la réaction est lente et le produit obtenu est peu homogène.

Lorsque la réaction précédente est effectuée à température comprise entre 670 et 750°C on obtient une phase différente de la précédente. L'analyse chimique et radiocristallographique montre qu'il s'agit d'une variété allotropique de trititanate : $Tl_2Ti_3O_7\,\beta$. A température supérieure à 750°C on obtient $Tl_2Ti_3O_7\,\beta$ accompagné de ses produits de dégradation.

Nous avons pu réaliser la transformation



$$Tl_2Ti_3O_7\,\alpha \rightarrow Tl_2Ti_3O_7\,\beta$$

par chauffage au-dessus du point de transformation qui se situe à 670 ± 10°C. Cette transformation s'est avérée irréversible dans nos conditions opératoires.

Les trititanates α et β ne sont pas hygroscopiques, les acides concentrés les attaquent lentement à chaud.

Les trititanates α et β présentent sensiblement la même stabilité thermique. Leur chauffage sous vide à 500°C provoque un très lent départ

TABLEAU.

$Tl_2Ti_3O_7$ α.		$Tl_2Ti_3O_7$ β.		
d (Å).	I.	*d* (Å).	I.	*h k l.*
8,50	mF	8,50	m	0 2 0
4,23	tf	4,50	tf	4 2 0
3,99	mf	4,18	tf	0 4 0 1 4 0
3,64	mf	3,95	mf	2 4 0
3,52	mf	3,82	m	5 2 0
3,21	mf	3,66	tf	3 4 0 0 1 1
3,11	TF	3,31	tf	4 4 0 6 2 0
2,75	mF	3,10	TF	1 3 1
2,56	tf	3,02	TF	2 3 1 5 4 0
2,50	mF	2,88	mF	3 3 1 7 2 0
2,48	tf	2,83	f	0 6 0
2,35	m	2,73	mF	2 6 0 6 4 0
2,295	mf	2,63	f	3 6 0
2,205	f	2,56	mF	8 2 0 6 1 1
2,135	f	2,49	m	1 5 1 7 4 0
1,977	tf	2,36	f	6 3 1 7 1 1
1,885	mF	2,28	mF	4 5 1
1,658	ttf	2,080	mF	2 8 0 9 4 0
		1,907	mF	4 7 1 9 3 1
		1,885	mF	0 0 2
		1,838	m	8 5 1 0 2 2
		1,788	f	12 0 0 3 2 2

de Tl_2O. A 650°C leur dégradation sous vide est totale au bout de 48 h, le terme ultime de cette dégradation est l'oxyde de TiO_2.

Les spectres Debye-Scherrer des trititanates α et β sont indiqués au tableau.

Il s'est avéré possible d'obtenir des monocristaux du trititanate β par chauffage à 850°C pendant 25 h d'un mélange de Tl_2CO_3 et TiO_2 dans le rapport molaire $Tl_2CO_3/TiO_2 = 3$.

$Tl_2Ti_3O_7\beta$ cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres sont :

$$a = 21,52 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$b = 17,01 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$c = 3,770 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

La densité mesurée, $d = 6,30$ correspond à huit motifs $Tl_2Ti_3O_7$ par maille élémentaire ($d_{th} = 6,45$). Les conditions d'existence sont les suivantes :

— les taches d'indice *hkl* n'existent que pour $k + l = 2n$;

— les taches d'indice *hol* n'existent que pour $h = 2n$.

Si les atomes sont en position générale, ces conditions impliquent l'un des trois groupes spatiaux : $D_{2h}^{17} = Amam$, $C_{2v}^{16} = Ama2$, $C_{2v}^{12} = A2_1am$. S'ils sont en positions particulières, les groupes spatiaux possibles sont : $D_2^5 = A2_122$, $D_{2h}^{6} = Pnnb$, $D_{2h}^{14} = Pnab$.

(*) Séance du 31 août 1970.

(1) ANDERSON et WADSLEY, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961 *a*, p. 660.

(2) ANDERSON et WADSLEY, *Acta Cryst.*, 14, 1961 *b*, p. 1245.

(3) WADSLEY et ANDERSON, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 194.

(4) BERRY, AFTANDILIAN, GILBERT, MEIBOHM et YOUNG, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 14, 1960, p. 231.

(5) M. TOURNOUX, H. LE ROHELLEC et A. VERBAERE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 948.

(Faculté des Sciences de Nantes,
Laboratoire de Chimie minérale B,
38, boulevard Michelet,
44-Nantes, Loire-Atlantique.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la polymérisation par voie thermique de l'hexahydroxoantimoniate d'argent.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Colin**, **Jean-Pierre Jolivet** et **Jean Lefebvre**, présentée par M. Georges Chaudron.

La polymérisation par voie thermique de l'hexahydroxoantimoniate d'argent conduit successivement à une espèce amorphe, à un mélange d'espèce amorphe et pyrochlore, puis à l'espèce pyrochlore. Quelles que soient leurs structures, les antimoniates d'argent préparés par échange conduisent par chauffage à l'espèce pyrochlore.

L'antimoniate d'argent, obtenu à température ordinaire en précipitant une solution d'antimoniate de potassium par un sel d'argent, cristallise avec 3 molécules d'eau; sa composition, ainsi que sa structure ([1]), montrent que, contrairement à l'antimoniate de potassium ([2]), il est constitué

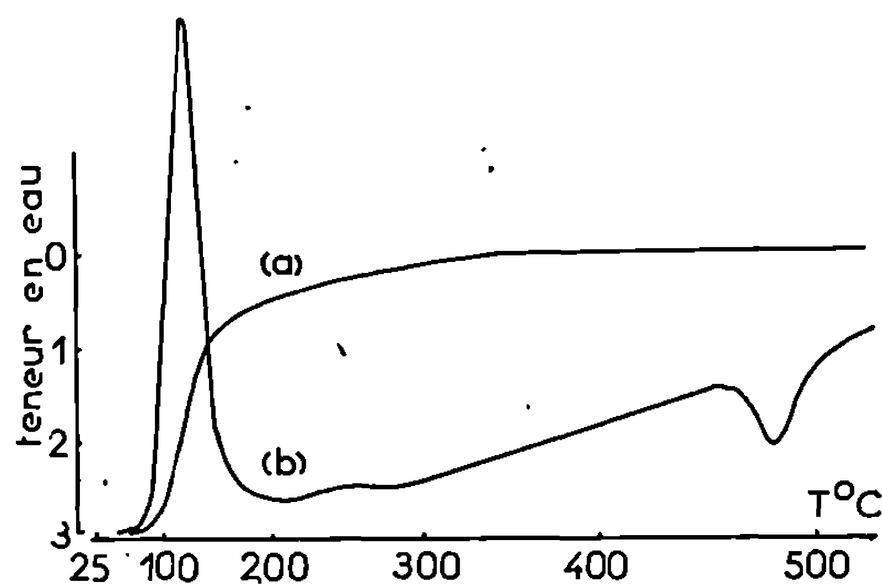


Fig. 1. — Analyse thermogravimétrique (*a*) et analyse thermique différentielle (*b*) de $AgSb(OH)_6$.

d'ions $Sb(OH)_6^-$ non polymérisés. Nous avons étudié sa transformation par chauffage à différentes températures en utilisant les méthodes suivantes : analyse thermogravimétrique couplée à l'examen des spectres de rayons X et des spectres infrarouges, et étude des réactivités chimiques.

Analyse thermogravimétrique. — La figure 1 montre qu'entre 85 et 140°C la teneur en eau passe de $3H_2O$ à 0,55 H_2O par $AgSbO_3$; la déshydratation se poursuit jusqu'à environ 450°C. L'analyse thermique différentielle présente un accident endothermique à 115°C et un accident exothermique à 480°C.

Le produit, initialement blanc, devient marron très clair vers 150°C; entre 200 et 400°C il est marron foncé avec un maximum de coloration à 400°C; sa coloration s'atténue ensuite et, au-delà de 600°C, il est jaune.

SPECTRES DE RAYONS X ET SPECTRES INFRAROUGES. — Dans cette étude (et dans la suivante), chaque produit a été obtenu en chauffant $AgSb(OH)_6$ pendant 2 h à la température indiquée. L'examen des spectres (*fig.* 2 et 3) indique que jusqu'à 85°C les composés chauffés conservent la

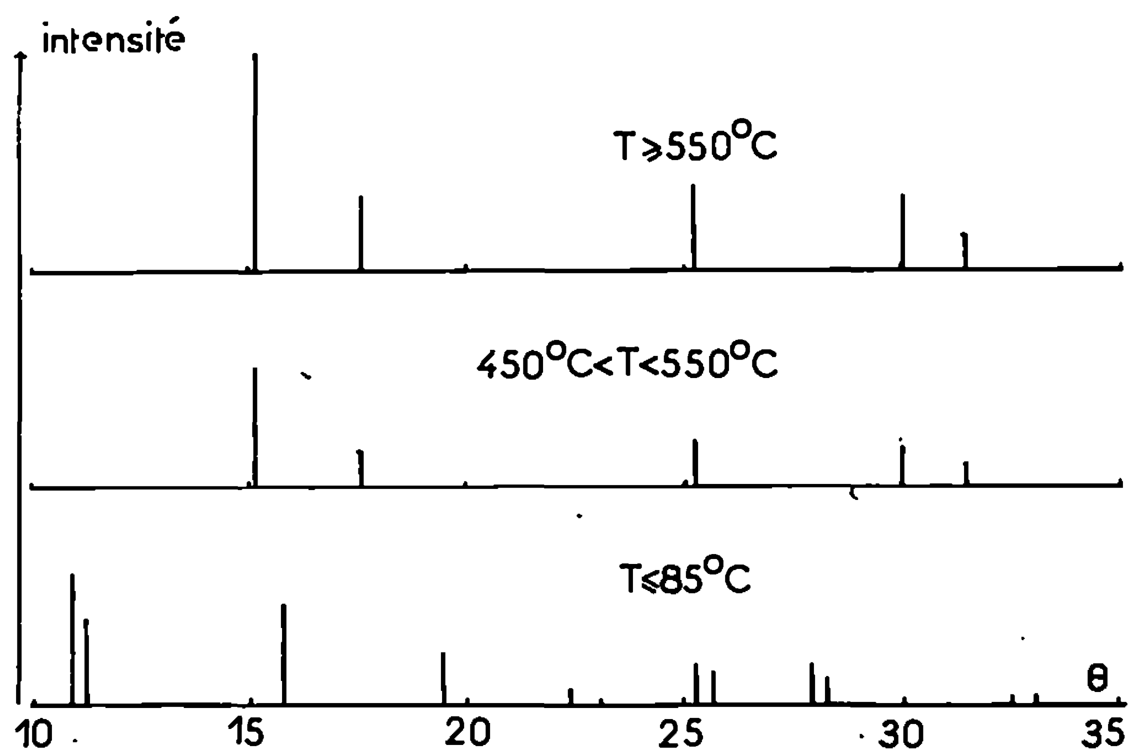


Fig. 2. — Spectres de rayons X des composés chauffés.

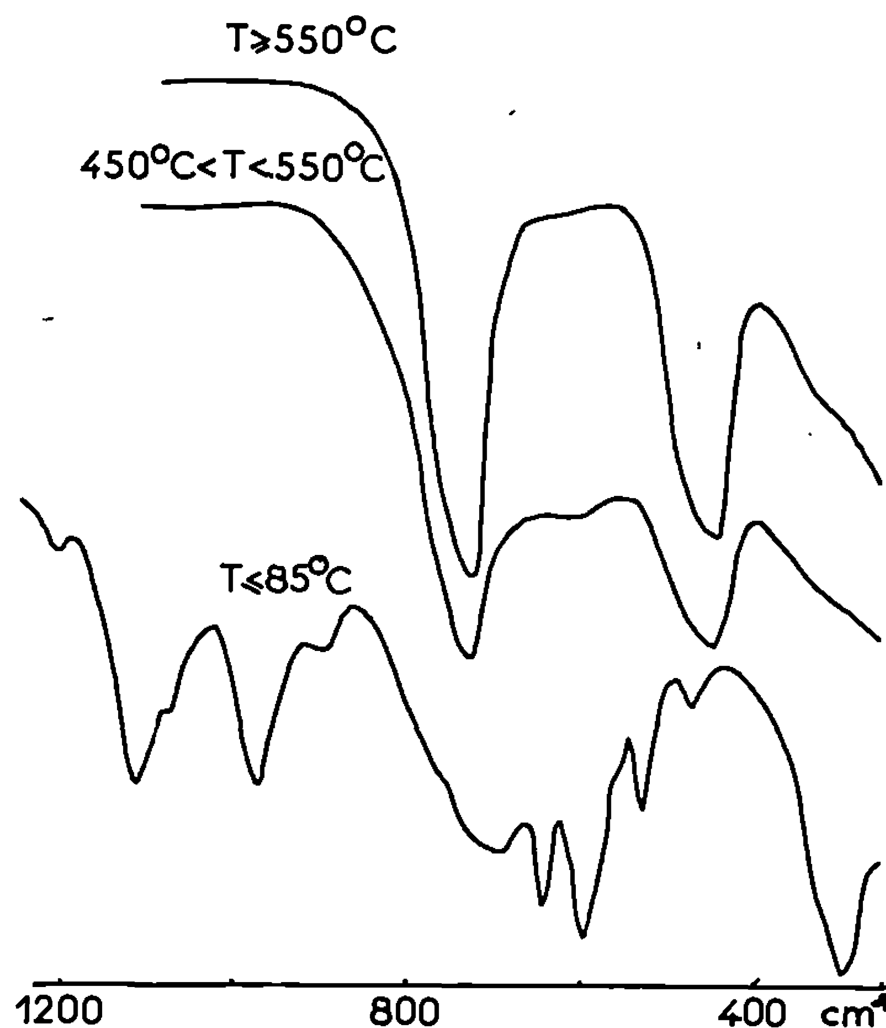


Fig. 3. — Spectres infrarouges des composés chauffés.

structure tétragonale de $AgSb(OH)_6$ ($a = 8{,}12$ Å; $c = 7{,}91$ Å); entre 85 et 100°C ils deviennent amorphes et ce n'est qu'au-delà de 450°C qu'apparaît la structure cubique à faces centrées, de type pyrochlore, décrite par Schrewelius [1]. Les spectres, mal définis à 450°C, s'affinent au fur et à mesure que la température augmente.

RÉACTIVITÉS CHIMIQUES (*fig.* 4). — Elles ont été évaluées en mesurant la vitesse de réduction des différents produits par les iodures en milieu acide ($Sb^{V}_{total} = 10^{-2}$ M, $I^{-} = 5.10^{-2}$ M, HCl = 3 N, température : 25°C), l'iode formé étant constamment réduit par addition de thiosulfate.

1° Dans les conditions expérimentales choisies, la réduction de l'hexahydroxoantimoniate est instantanée.

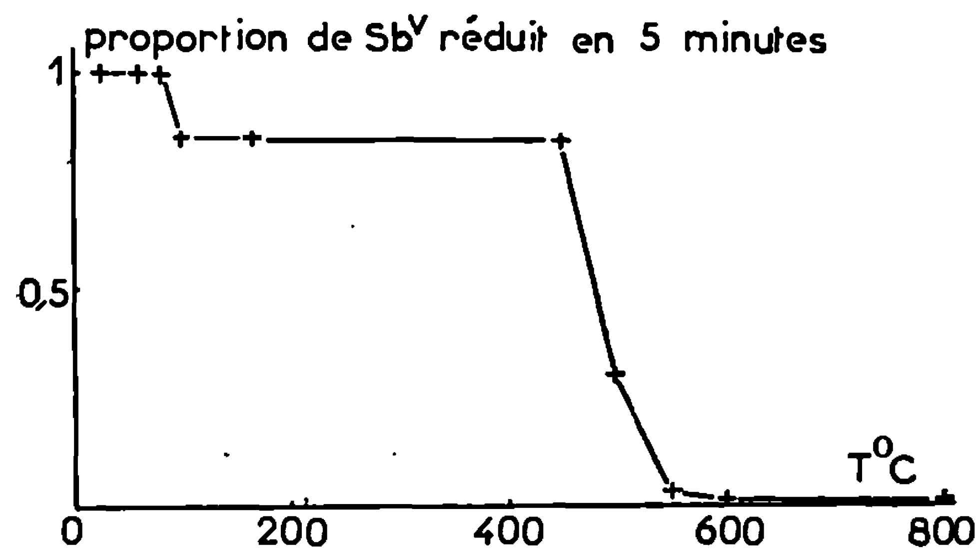


Fig. 4. — Réactivités chimiques.

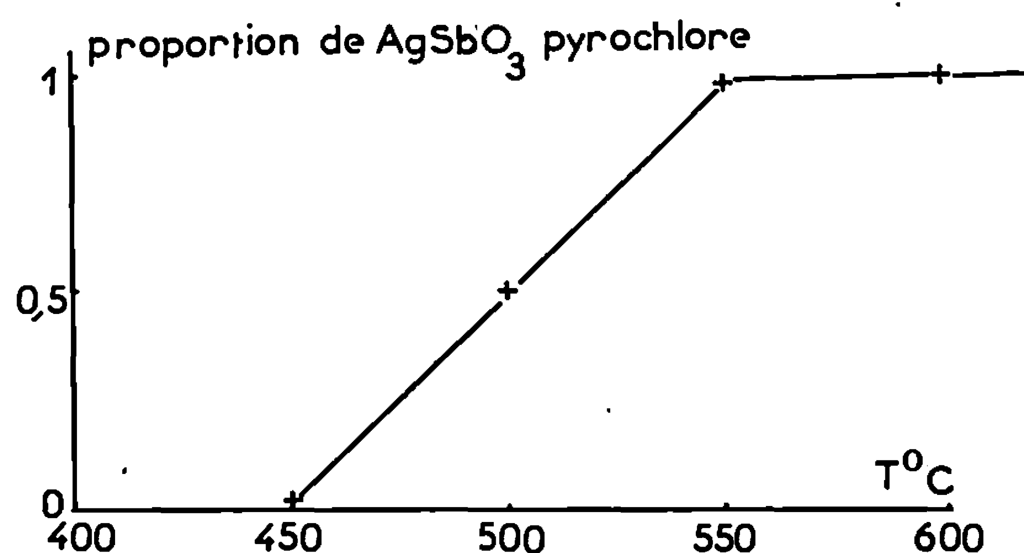


Fig. 5. — Proposition de $AgSbO_3$ pyrochlore (d'après les iodométries).

2° Entre 85 et 100°C, l'apparition de l'espèce amorphe est accompagnée d'une légère diminution de réactivité; néanmoins, jusqu'à 450°C, la réduction est totale en quelques minutes. De plus, la réactivité n'est pas influencée par la perte d'eau.

3° Entre 450 et 550°C les cinétiques de réduction se présentent différemment : seule une partie de l'antimoine est rapidement réduite, à la vitesse qui caractérise l'espèce amorphe; le reste est réduit très lentement, en plusieurs heures. De plus, la proportion d'antimoniate inerte croît régulièrement avec la température de traitement thermique (*fig.* 5), jusqu'à atteindre 100 % à 550°C et au-delà.

L'étude des réactivités, jointe à celle des structures, prouve donc qu'entre 450 et 550°C on est en présence d'un mélange d'antimoniates d'argent amorphe (labile) et pyrochlore (inerte), l'espèce amorphe disparaissant peu à peu au profit de l'espèce pyrochlore.

Ce comportement peut être rapproché de celui noté lors de l'étude de l'antimoniate de sodium [3], avec cette différence toutefois que la transformation de l'antimoniate de sodium amorphe en forme pyrochlore est limitée puisqu'elle ne dépasse pas 40 % dans les conditions de pression normales.

REMARQUE SUR LES ANTIMONIATES D'ARGENT PRÉPARÉS PAR ÉCHANGE. — La polymérisation par voie thermique de l'hexahydroxoantimoniate d'argent conduit à un seul $AgSbO_3$ cristallisé, de structure pyrochlore. Il est possible d'obtenir des formes isomères de cet antimoniate, cristallisant dans des systèmes différents (ilménite ou autres), en partant des antimoniates alcalins correspondants que l'on fait réagir avec une solution de nitrate d'argent à température ordinaire. L'échange d'ions est souvent rapide et quantitatif et il ne modifie pas la structure de l'antimoniate alcalin. Nous avons ainsi obtenu un antimoniate d'argent à structure ilménite en partant de l'antimoniate de potassium cristallisé dans ce système; de même l'antimoniate de potassium cubique, décrit par Spiegelberg [4] conduit par échange à un antimoniate d'argent de même structure cubique. A haute température ces formes isomères sont instables et se transforment en pyrochlore. Le phénomène se manifeste en A. T. D. par un pic exothermique très net situé entre 650 et 700°C pour la transformation de $AgSbO_3$ ilménite et entre 700 et 750°C pour la transformation de $AgSbO_3$ cubique.

Mme Carpentier, chimiste au C. N. R. S., a participé à cette étude.

(*) Séance du 31 août 1970.

(1) SCHREWELUIS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 238, 1938, p. 241.
(2) J. M. COLIN et J. LEFEBVRE, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 280.
(3) J. M. COLIN et J. LEFEBVRE, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 503.
(4) P. SPIEGELBERG, *Arkiv. Kemi, Min.-Geol.*, 14 A, n° 5, 1940.

(*Laboratoire de Chimie III*,
Faculté des Sciences de Paris,
9, *quai Saint-Bernard*,
Bât. F,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* Fe_2O_3, CrO_3, H_2O. *A* 110°C, *mise en évidence de deux chromates de fer :* $Fe_2(CrO_4)_3, 3H_2O$ *et* $Fe_2(CrO_4)_3, H_2O$. Note (*) de M. **André Bonnin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le système Fe_2O_3, CrO_3, H_2O a été étudié à 110°C. Le diagramme représentant l'état d'équilibre à cette température a été tracé. Cinq phases solides sont susceptibles d'exister : FeOOHβ, $FeOHCrO_4$, $Fe_2(CrO_4)_3$, $3H_2O$, $Fe_2(CrO_4)_3,H_2O$ et CrO_3.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit la préparation et les caractéristiques cristallographiques du chromate basique de fer : $FeOHCrO_4$. Ce composé constitue la première phase identifiée avec certitude au sein du système Fe_2O_3, CrO_3, H_2O, les divers travaux antérieurs [([2]), ([3]) et ([4])] semblent en effet n'avoir conduit qu'à des mélanges. Rappelons, en particulier, qu'à ce jour aucun chromate de fer anhydre ou hydraté de formule $Fe_2(CrO_4)_3\,xH_2O$, n'était connu.

Nous avons entrepris une étude approfondie du système Fe_2O_3, CrO_3, H_2O de 50 à 180°C. Nous communiquons aujourd'hui les résultats relatifs au diagramme d'équilibre à 110°C.

Deux types de produits de départ ont été utilisés. Les systèmes dont la teneur en eau est supérieure à 50 % ont été réalisés en dissolvant de l'hydroxyde ferrique fraîchement précipité, dans une solution de CrO_3. L'eau retenue par l'hydroxyde ferrique ne permet pas de préparer des échantillons plus pauvres en eau; dans ce cas $FeOHCrO_4$, CrO_3 et H_2O constituent les produits de départ. $FeOHCrO_4$ utilisé a été préparé à partir d'une solution 0,75 M en $Na_2Cr_2O_7, 2H_2O$, 1,5 M en $Na_2CrO_4, 4H_2O$ et 1,5 M en $Fe(NO_3)_3, 9H_2O$, portée à 110°C pendant 48 h. Le produit obtenu est très divisé et suffisamment réactif à 110°C.

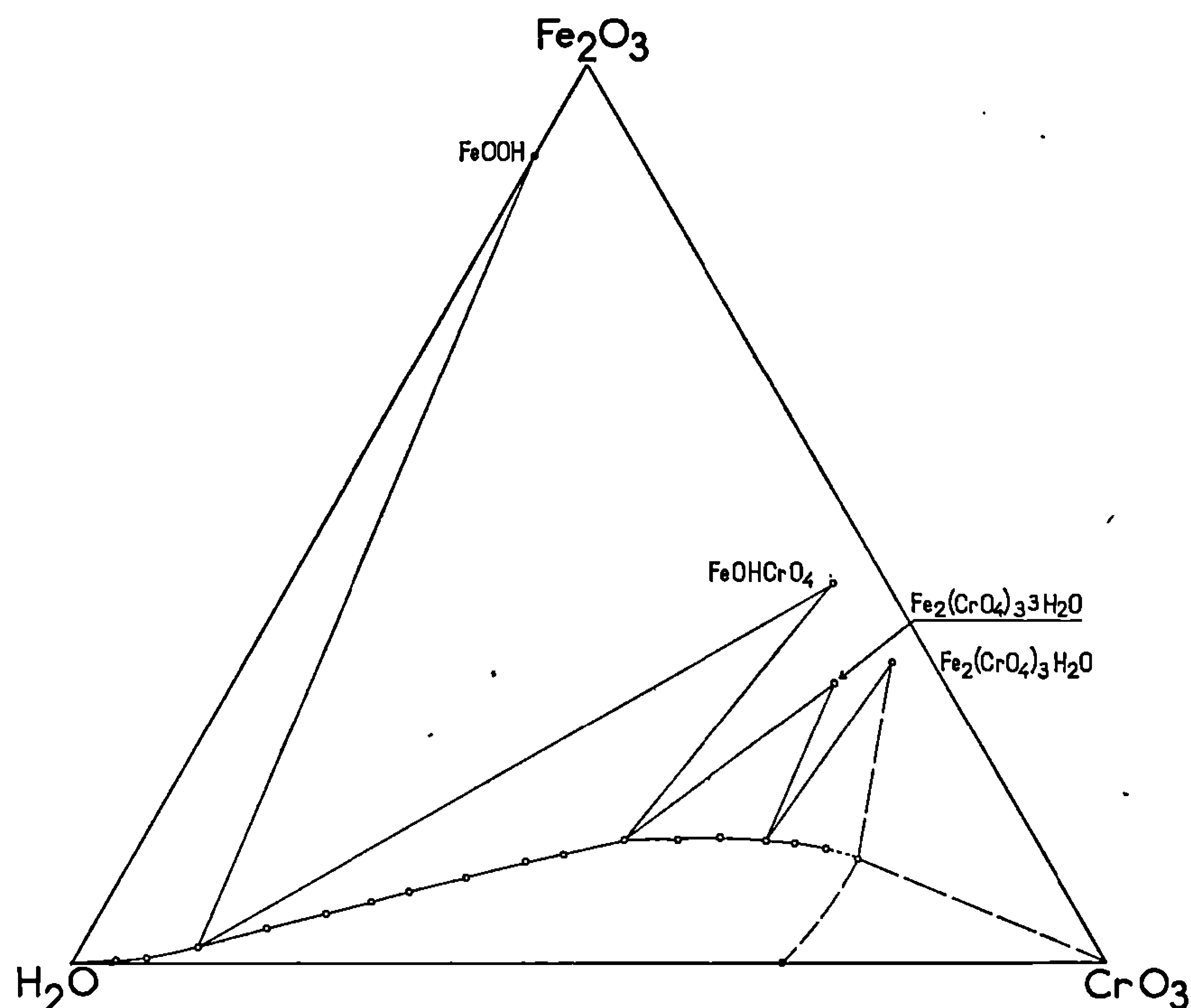
Les mélanges correspondant aux divers essais ont une masse généralement comprise entre 30 et 50 g, ils sont placés en tubes scellés de verre et portés à 110°C pendant 20 jours. On a toujours veillé à leur bonne homogénéisation notamment pour les systèmes pauvres en eau. Au terme de ce temps de réaction, les échantillons sont rapidement refroidis dans l'eau puis dans l'azote liquide, avant d'être ouverts.

Les phases sont séparées par filtration sur creuset filtrant. Les solides sont lavés sur le filtre, à l'eau puis à l'acétone, et séchés sous vide dans un dessiccateur à potasse. Le lavage à l'eau s'est avéré possible, même pour les phases très solubles, grâce à leur cinétique de dissolution très lente à température ordinaire.

Les diverses phases solides ont été identifiées à la fois par analyse chimique et radiocristallographique. Les dosages de chrome et de fer ont été effectués par volumétrie : réduction des ions chromates par une solution de sel de Mohr d'une part, oxydation des ions Fe^{2+} par une solution de bichromate étalon après réduction de la solution par les ions Sn^{2+}

d'autre part ([5]). La teneur en eau a été déterminée par thermogravimétrie. Les solutions en équilibre ont été analysées à l'aide des mêmes méthodes, le pourcentage d'eau étant déterminé par différence.

Dans ce système il existe cinq phases solides à 110°C : FeOOH, $FeOHCrO_4$, $Fe_2(CrO_4)_3, 3H_2O$, $Fe_2(CrO_4)_3, H_2O$ et CrO_3.



Le diagramme Fe_2O_3, CrO_3, H_2O à 110°C.

FeOOH quoique mal cristallisé a été identifié à la variété β; c'est une poudre rouge brun, qui retient très souvent une proportion notable d'ions $CrO_4^=$. $FeOHCrO_4$ a déjà été décrit. $Fe_2(CrO_4)_3, 3H_2O$ se présente sous forme d'un feutrage d'aiguilles rouges généralement assez bien développées; $Fe_2(CrO_4)_3, H_2O$ a été obtenu sous forme d'une poudre rouge microcristalline. L'étude cristallographique de ces deux composés fera l'objet d'une Note ultérieure.

Les résultats de l'analyse chimique de ces solides sont consignés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU I.

	CrO_4 %.		Fe %.		H_2O %.	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
$FeOHCrO_4$	61,2	61,42	29,7	29,57	–	–
$Fe_2(CrO_4)_3, 3H_2O$	67,6	67,74	21,9	21,74	10,6	10,51
$Fe_2(CrO_4)_3 H_2O$	72,5	72,85	23,5	23,38	–	3,77

Le diagramme ci-joint représente l'état d'équilibre à 110°C.

Dans le tableau ci-dessous sont reportées les compositions des diverses solutions bisaturées.

TABLEAU II.

Solides en équilibre.	Solutions bisaturées.		
	% Fe_2O_3.	% CrO_3.	% H_2O
FeOOH + $FeOHCrO_4$	1,75 ± 0,05	11,26 ± 0,05	86,99
$FeOHCrO_4$ + $Fe_2(CrO_4)_3$, $3H_2O$	13,7 ± 0,5	46,6 ± 0,8	39,7
$Fe_2(CrO_4)_3$, $3H_2O$ + $Fe_2(CrO_4)_3$, H_2O ..	13,6 ± 0,5	60,6 ± 0,8	25,8
$Fe_2(CrO_4)_3$ H_2O ± CrO_3	11,4	70,4	18,2

La solubilité à 110°C de CrO_3 dans l'eau a été mesurée, elle est égale à 68,9 ± 0,3 g pour 100 g de mélange.

La composition de la solution bisaturée en CrO_3 et $Fe_2(CrO_4)_3$, H_2O n'a pas été déterminée par analyse chimique; il est en effet impossible d'isoler cette solution tant elle est visqueuse. Sa composition a cependant été estimée en précisant par analyse cristallographique les deux limites du domaine triphasé correspondant. Cette étude a été effectuée à l'aide d'un spectrogoniomètre d'usage plus commode pour l'analyse de mélanges pâteux.

Pour les mêmes motifs la branche de solubilité de CrO_3 ne peut être déterminée avec précision, d'autant moins que dans ce domaine du diagramme la décomposition de CrO_3 n'est pas négligeable.

Remarquons, pour conclure, que si chromates et sulfates présentent souvent des analogies à l'état solide, le diagramme Fe_2O_3, CrO_3, H_2O diffère notablement du diagramme Fe_2O_3, SO_3, H_2O (6) à la même température de 110°C. Le domaine des solutions est beaucoup plus restreint dans le cas des sulfates où les phases suivantes ont été mises en évidence : $FeOOH\alpha$, $H_3O\ Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$, $FeOHSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3, 6H_2O$, $H_3O\ Fe(SO_4)_2, 3H_2O$ et $H_3OFe(SO_4)_2$.

(*) Séance du 31 août 1970.

(1) BONNIN et LECERF, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1782.
(2) HUSAIN et PARTINGTON, *Chem. News*, 133, 1926, p. 386.
(3) BRIGGS, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 242.
(4) CALGAGNI, *Gazz. Chim. Ital.*, 55, 1925, p. 396.
(5) CHARLOT, *Les méthodes de la Chimie analytique*, Masson, Paris, 1966.
(6) POSNYAK et MERWIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1965.

(Laboratoire
de Chimie minérale et de Métallurgie,
de l'I.N.S.A. de Rennes,
B. P. n° 14 A,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et structure cristalline du sulfure d'uranium et de baryum :* $BaUS_3$. Note (*) de MM. **Robert Brochu**, **Jean Padiou** et **Daniel Grandjean**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un nouveau sulfure double, de formule Ba US_3, a été préparé soit par action du sulfure de carbone sur le monouranate Ba UO_4, soit par réaction entre les sulfures BaS et $US_2\beta$. Il cristallise dans le système orthorhombique : $a = 7{,}44$, $b = 10{,}38$, $c = 7{,}24$ Å avec quatre motifs par maille. Le groupe spatial est P*nma*. Les coordonnées atomiques ont été affinées jusqu'à un facteur de reliabilité : R = 0,086. Les mesures magnétiques donnent un moment effectif de 3,20 μB, pour ce composé de l'uranium (IV).

Le sulfure d'uranium et de baryum, de formule $BaUS_3$, a été préparé selon deux méthodes :

1° Action du sulfure de carbone, en phase vapeur, sur le monouranate de baryum $BaUO_4$:



$$BaUO_4 + 4CS_2 \rightarrow BaUS_3 + 4COS + S.$$

La réaction est effectuée à 800°C pendant 12 h pour une quantité de monouranate de l'ordre de 500 mg. Les résultats analytiques sont les suivants :

$$\frac{Ba}{U} = 0{,}99 \pm 0{,}02; \quad \frac{S}{Ba} = 3{,}02 \pm 0{,}02.$$

2° Réaction à l'état solide entre le monosulfure de baryum BaS et le sulfure $US_2\beta$ mélangés en proposition stœchiométrique, puis broyés et pastillés. La réaction s'effectue à 1100°C, pendant 48 h, en tube de silice scellé sous vide.

Nous avons préféré l'emploi du sulfure US_2 plutôt que du mélange : U pulvérulent + 2 S qui conduit dès 400°C à une réaction très brutale.

$BaUS_3$ se présente sous forme d'une poudre noire, manipulable à l'air; son oxydation sous courant d'oxygène ne débute qu'à 250°C.

N'ayant pu obtenir des monocristaux de $BaUS_3$, l'étude structurale a toutefois été entreprise sur poudre, par suite de l'étroite ressemblance des diagrammes de diffraction X de $BaUS_3$ et de $CaTiO_3$ orthorhombique [(1), (2)].

L'indexation du diagramme de diffraction X de $BaUS_3$ conduit à une maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 7{,}44 \pm 0{,}02 \text{ Å}; \quad b = 10{,}38 \pm 0{,}02 \text{ Å}; \quad c = 7{,}24 \pm 0{,}02 \text{ Å}.$$

Les extinctions systématiques relevées : $0kl$: $k + l = 2n + 1$; $kh0$: $h = 2n + 1$, sont compatibles avec le groupe d'espace *Pnma*.

La densité déterminée par pyenométrie impose quatre motifs par maille :

$$d_{calc} = 5{,}60, \quad d_{exp} = 5{,}57 \pm 0{,}03.$$

Les intensités des raies de diffraction ont été mesurées au compteur proportionnel, sur des échantillons préalablement tamisés à 50 μ, puis

corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. La valeur finale de l'intensité observée représente la moyenne de cinq mesures.

Par analogie avec $CaTiO_3$, nous avons placé l'uranium en position 4 (*b*), le baryum en 4 (*c*), le soufre en 4 (*c*) et 8 (*d*), avec, au départ, les coordonnées atomiques de cette structure. Les coordonnées de l'uranium sont imposées par le groupe d'espace. L'affinement a été effectué uniquement sur les coordonnées du baryum jusqu'à un facteur de reliabilité :

$$R = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}} = 0,086,$$

calculé sur 80 réflexions *hkl*.

L'imprécision des mesures d'intensité sur poudre, rend illusoire un affinement des coordonnées atomiques du soufre (*cf.* tableau I).

TABLEAU I.

		x.	*y*.	*z*.
Ba :	4 (*c*)	0,055	0,25	0,00
U :	4 (*b*)	0	0	0,50
S (I) :	4 (*c*)	0,48	0,25	0,04
S (II) :	8 (*d*)	0,27	0,03	—0,27

TABLEAU II.

Ba-S (I)	3,18 Å	U-S (I)	2,62 Å
Ba-S (I)	3,37	U-S (II)	2,62
Ba-S (I)	3,94	U-Ba	4,20
Ba-S (II)	3,40	U-Ba	4,47
Ba-S (II)	3,53	S (I)-S (II)	3,56
		S (I)-S (II)	3,70

Le tableau II donne les distances interatomiques dans $BaUS_3$, aux erreurs expérimentales près.

Les mesures de susceptibilités magnétiques de $BaUS_3$, où l'uranium est au degré d'oxydation IX, ont été effectuées de 90 à 800°K. Dans le domaine 300-800°K, $BaUS_3$ suit la loi de Curie-Weiss avec un moment magnétique effectif : $\mu_{eff} = 3,20\ \mu B$.

Rappelons que, dans le système $BaS-US_2$, il existe aussi la phase BaU_2S_5, que nous avons précédemment signalée ([3]).

(*) Séance du 31 août 1970.

([1]) G. Tilloca et Mme Perez y Jorda, *Rev. Hautes Tempér. et Réfract.*, 1, 1964, p. 331.

([2]) H. D. Megaw, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 187.

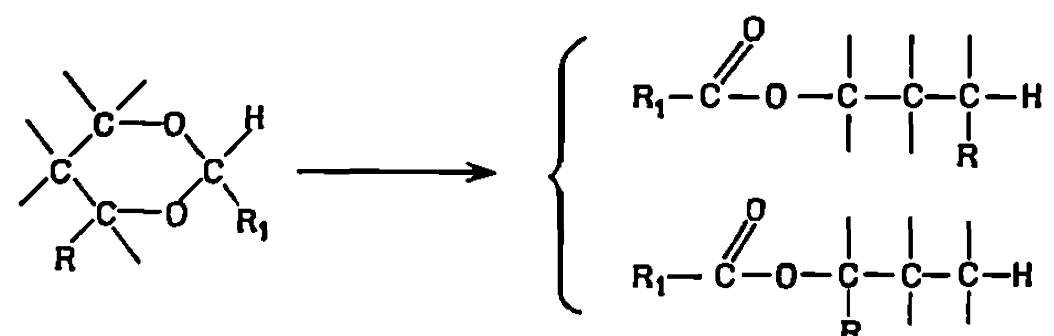
([3]) R. Brochu, J. Padiou et J. Prigent, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 809.

(*Laboratoire de Chimie minérale B,*
Équipe associée au C. N. R. S.,
Laboratoire de Cristallochimie,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes,
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'esters par pyrolyse des dioxannes-1.3 sans catalyseur.* Note (*) de MM. **Théophile Yvernault**, **Michel Mazet** et Mlle **Josiane Justin**, présentée par M. Georges Champetier.

Au cours de leur pyrolyse en tubes scellés en l'absence de catalyseur, les dioxannes-1.3 subissent deux transformations principales : d'une part isomérisation en esters, d'autre part dégradation pouvant donner des aldéhydes, des éthyléniques et des esters méthyliques. La répartition entre ces deux transformations est très influencée par la nature des substituants en 5 sur le cycle dioxannique; le rendement en ester d'isomérisation, qui peut atteindre 70 % pour des groupes alcoyles, est très faible pour le groupe phényle. La nature des substituants en 2 est moins déterminante.

Ce n'est que depuis quelques années qu'a été signalée l'isomérisation des dioxannes-1.3 en esters selon le schéma I :



Ainsi, en 1962, Huyser et Garcia (1) isomérisent des phényl-2 dioxannes-1.3 en benzoates par action des peroxydes vers 135°C; cette isomérisation s'accompagne de réactions de dégradation conduisant à la formation d'aldéhydes dont celui qui a servi à la préparation de l'acétal (benzaldéhyde).

En 1963, Elad et Youssefyech (2) obtiennent l'isomérisation en ester des dioxannes-1.3 par irradiation pendant environ 40 h de ces composés en présence d'acétone, cette dernière servant d'initiateur.

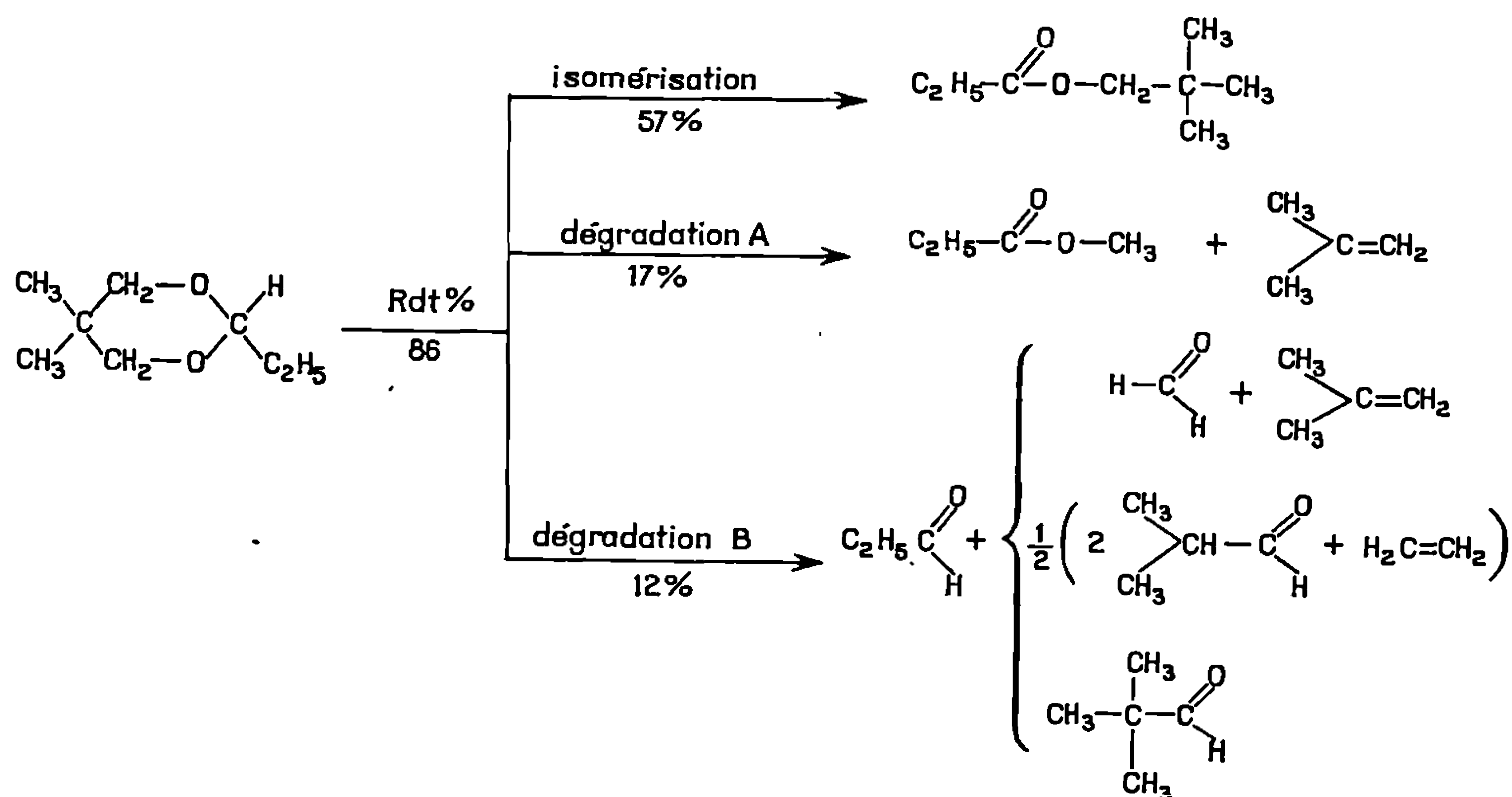
En 1965, Weiss, Isard et Bensa (3) par passage des acétals du méthylène-2 propanediol-1.3 sur colonne de ponce vers 450°C obtiennent une isomérisation en ester alors que la réaction attendue était l'isomérisation en β-alcoxyaldéhyde. En plus de l'ester et des produits de réactions de dégradation analogues à ceux précédemment cités, ces auteurs notent également la présence de dicétone.

Toutes ces réactions sont radicalaires et sont supposées se faire suivant le même mécanisme : pour l'isomérisation, formation d'un radical initial par départ de l'hydrogène lié au carbone en α des deux oxygènes du cycle, pour la fragmentation de la molécule, départ de l'hydrogène en 4 ou 6 sous forme de radical. Toutes ces expériences ont été effectuées en présence de catalyseurs ou d'initiateurs.

Nous nous sommes intéressés au comportement des acétals soumis à la seule action de la chaleur, et nous avons constaté d'une part, que l'isomérisation en ester se produisait quelle que soit la nature des substituants en 2 ou 5 sur le cycle, ceux-ci jouant toutefois sur les pourcentages relatifs des produits formés; d'autre part, parmi les produits de dégradation, nous avons trouvé des esters méthyliques dont la formation à notre connaissance n'est pas signalée dans la littérature.

Pyrolyse du diméthyl-5.5 éthyl-2 dioxanne-1.3. — L'acétal est placé dans un tube scellé ou en autoclave, à l'intérieur d'un four dont la température est maintenue constante à ± 2,5°C, cette température variant jusqu'à 400°C. Après refroidissement, une pression résiduelle indique la formation de produits gazeux : nous avons identifié le formol, l'éthylène et l'isobutylène. Les produits formés sont identifiés par chromatographie en phase gazeuse (Chromatographe « Girdel » à détecteur à ionisation de flamme, gaz vecteur azote, colonne analytique polaire « Carbowax 20 M », 1,5 m et apolaire « SE 30 » 1,5 m.)

Pour un essai à 400°C effectué en tube scellé sur 0,1 g d'acétal après 30 mn nous avons le bilan réactionnel suivant :



Si les pourcentages relatifs des trois principales réactions sont peu influencés par la température, la vitesse de transformation de l'acétal l'est fortement et à 300°C en 2 h seuls 13,5 % de l'acétal sont transformés, ces réactions étant d'ordre 1.

Influence de substituants en position 2 et 5 sur l'orientation et la vitesse de la pyrolyse. — Nous avons analysé le mélange réactionnel après avoir laissé 0,1 g d'acétal en tubes scellés à 350°C pendant 30 mn; les résultats sont consignés dans les tableaux I et II.

D'après ces résultats, nous voyons que les substituants en 2 n'influencent que faiblement l'orientation de la transformation des acétals mais jouent

sur la vitesse de transformation, ce qui est très sensible pour $R_1 = Ph$ où la réaction a lieu à 50 % en 5 mn. Par contre, les substituants en position 5 modifient à la fois l'orientation et la vitesse, et il semble que c'est surtout l'encombrement stérique des substituants en 5 qui intervient.

TABLEAU I.

Influence des substituants en position 2.

$$\begin{matrix} Me \\ Me \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2-O \\ CH_2-O \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ R_1 \end{matrix}$$

R_1.	% d'acétal ayant réagi.	% relatif d'ester isomère.	% relatif dégradation. A.	% relatif dégradation. B.
H	~2	~60	~11	~29
Me	45,28	53	15	32
Et	41,68	76	12	12
Pr	49,05	68	16	14
i-Pr	56,60	65	15	21
Ph	99,45	75	3	23

Signalons d'autre part, que dans cette dernière série, les acétals (sauf le premier terme) présentent une isomérie cyclanique *cis-trans*, les expériences ci-dessus ayant été réalisées sur le mélange des deux isomères. Nous nous proposons, au cours d'essais ultérieurs, de pyrolyser les isomères séparément.

TABLEAU II.

Influence des substituants en position 5.

$$\begin{matrix} Me \\ R_1 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2-O \\ CH_2-O \end{matrix} > C < \begin{matrix} H \\ Et \end{matrix}$$

R_1.	% d'acétal ayant réagi.	% relatif d'ester isomère.	% relatif dégradation. A.	% relatif dégradation. B.
Me	41,68	76	12	12
i-Pr	70,14	50	25	22
t-Bu	91,72	17,5	36,5	50
Ph	89,36	4	65	31

CONCLUSION. — Cette étude montre que la chaleur seule provoque l'isomérisation en ester des dioxannes-1.3, quels que soient les substituants en position 2 ou 5; de plus, elle nous a permis de mettre en évidence la formation d'ester méthylique. Cette isomérisation étant une opération très simple, elle peut être utilisée pour la préparation de certains esters, en particulier de ceux dont la partie alcoolique est très ramifiée, l'accès aux

acétals correspondants étant relativement facile. Pour obtenir des formiates il suffit d'employer des conditions plus énergiques (par exemple, chauffage de 2 h à 450°C).

(*) Séance du 15 juillet 1970.

(1) HUYSER et GARCIA, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2716.
(2) WEISS, ISARD et BENSA, *Tetrahedron Letters*, 1953, p. 2189.
(3) ELAD et YOUSSEFYECH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1958.

(Laboratoire de Chimie générale, Domaine de la Borie, 87-Limoges, Haute-Vienne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de nitrométhylcyclohexanes.* Note de

MM. RAFIC EL BACHA [1], ANTONIN DELUZARCHE, CHARLES TANIELIAN et ANDRÉ POUSSE, présentée par M. Maurice Letort.

Les trois dérivés nitrés secondaires du méthylcyclohexane ont été préparés par oxydation des oximes correspondantes par l'acide trifluoroperacétique. Les formes *cis* et *trans* des nitro-2 et 3 méthylcyclohexane ont été séparés par chromatographie en phase gazeuse préparative, ce qui n'a pas été possible pour le nitro-4 méthylcyclohexane. On obtient 24 % d'isomère *trans* pour le nitro-2 méthylcyclohexane et 34 % pour le nitro-3 méthylcyclohexane. Les conformations ont été étudiées par résonance magnétique nucléaire.

Nous avons préparé les trois dérivés nitrés secondaires du méthylcyclohexane par oxydation des oximes des méthylcyclohexanones correspondantes. La technique utilisée met en œuvre l'acide trifluoroperacétique [2]. Les constituants des mélanges réactionnels ont été séparés par chromatographie sur colonne de silice puis par chromatographie en phase vapeur préparative sur colonne de succinate de néopentylglycol. On a ainsi isolé les formes *cis* et *trans* du nitro-2 méthylcyclohexane et du nitro-3 méthylcyclohexane; il ne nous a pas été possible, en revanche, d'assurer la séparation des deux isomères du nitro-4 méthylcyclohexane.

On constate, tout d'abord, que les temps de rétention des isomères *cis* sont plus élevés que ceux des isomères *trans*. Dans le cas du mélange des nitro-2 et 3 méthylcyclohexane, les produits sont élués dans l'ordre suivant :

— *trans* nitro-2 méthylcyclohexane;

— *trans* nitro-3 méthylcyclohexane;

— *cis* nitro-2 méthylcyclohexane;

— *cis* nitro-3 méthylcyclohexane.

En ce qui concerne les proportions des isomères *cis* et *trans*, il apparaît, ensuite, que les nitro-2 et 3 méthylcyclohexane contiennent respectivement 24 et 34 % d'isomère *trans*.

Par ailleurs, les conformations des isomères *cis* et *trans* des nitro-2 et 3 méthylcyclohexane ont été étudiées par RMN.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire des deux isomères du nitro-2 méthylcyclohexane dans CCl_4 à 60 MHz sont identiques à ceux obtenus par Sundberg et Bukowick [3]; pour des raisons stériques, l'isomère *trans* est composé presque uniquement du conformère ayant le groupe CH_3 et le groupe NO_2 en positions équatoriales. Quant à l'isomère *cis*, le pourcentage du conformère où le groupement méthyle est équatorial peut être estimé à 80 % environ en se fondant sur les valeurs suivantes

des énergies conformationnelles : 1,9 kcal/mole pour CH_3 et 1,02 kcal/mole pour NO_2 ([4]).

A partir de ces mêmes valeurs, on peut calculer la constante d'équilibre des deux conformères du *trans* nitro-3 méthylcyelohexane : on trouve $K \simeq 0,22$. De plus, le proton du groupe $>CHNO_2$ donne un signal étroit à $4,45.10^{-6}$; il est donc équatorial puisqu'il assure un faible couplage avec les protons voisins. Ainsi, l'isomère *trans* contient surtout le conformère ayant le groupe CH_3 équatorial et le groupe NO_2 axial.

L'analyse du spectre de l'isomère *cis* du nitro-3 méthylcyelohexane montre que le signal du proton de $>CHNO_2$ est à $4,25.10^{-6}$ et qu'il est assez large, ce qui s'explique par de grands couplages : le proton est donc axial. Ceci est confirmé par le fait qu'il est plus blindé dans ce cas que dans celui de l'isomère *trans*. De plus, un calcul, analogue aux précédents, montre que cet isomère contient presque uniquement le conformère ayant les groupes CH_3 et NO_2 en positions équatoriales : l'encombrement stérique empêche l'obtention du conformère ayant NO_2 et CH_3 en positions axiales.

(1) Boursier du Conseil National de la Recherche Scientifique, Liban.

(2) W. D. Emmons et A. S. Pagano, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4557.
(3) R. J. Sundberg et P. A. Bukowick, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 4098.
(4) H. Feltkamp et N. C. Franklin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1616.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée
de la Faculté des Sciences
de l'Université de Strasbourg,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n°* 81,
1, *rue Biaise-Pascal,*
67-*Strasbourg,*
Bas-Rhin.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de quelques dioxaphospholanes-1.3.2.* Note (*) de Mme **Monique Revel** et M. **Jacques Navech**, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude structurale de six dioxaphospholanes-1.3.2 au moyen de la résonance magnétique nucléaire est ébauchée. Les résultats d'une analyse complète du spectre de résonance magnétique protonique du sel d'anilinium d'un phosphate cyclique sont donnés.

Au cours de l'étude de l'action de réactifs nucléophiles sur quelques dioxaphospholanes-1.3.2, nous avons été amenés à isoler un certain nombre d'hétérocycles pentaatomiques contenant un atome de phosphore tétracoordiné (I) à (VI) (*voir* tableau) [(1), (2)]. Nous avons donc entrepris leur étude structurale au moyen de la résonance magnétique nucléaire (^{1}H et ^{31}P).

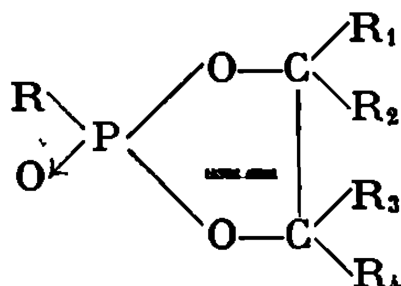
L'action du pinacol (diméthyl-2.3 butanediol-2.3) sur le dichlorure de phénylphosphoryle ne peut conduire qu'à un seul composé (I). Effectivement, le spectre de résonance magnétique de ^{31}P de ce dioxaphospholane-1.3.2 met en évidence un seul pic. Le spectre de résonance magnétique protonique permet d'observer que le massif correspondant aux protons méthyliques se compose d'un singulet situé vers les champs faibles (6 H) et d'un doublet situé vers les champs forts (6 H). Le doublet ne peut être dû qu'à un couplage à longue distance avec le phosphore. Nous retrouverions ainsi un résultat déjà signalé par Gagnaire et coll. (3) : les groupements méthyle situés d'un certain côté du plan moyen du cycle présenteraient un couplage avec le phosphore; de l'autre côté, il n'y aurait pas couplage des protons méthyliques et du phosphore.

L'action du butanediol-2.3 (mélange du racémique et du méso) sur le dichlorure de phénylphosphoryle conduit à un mélange : deux pics apparaissent en résonance magnétique de ^{31}P mais le massif correspondant aux protons méthyliques en résonance magnétique protonique, assez complexe, semble indiquer qu'il se forme les trois diastéréoisomères possibles. Des travaux pour les séparer sont en cours.

L'action du propanediol-1.2 sur le dichlorure de phénylphosphoryle devrait conduire à un mélange de deux diastéréoisomères : effectivement, le spectre de résonance magnétique protonique du produit de la réaction fait apparaître deux doublets correspondant aux deux diastéréoisomères. On voit ainsi qu'ils se forment dans le rapport 55/45. Notons que chacun des deux doublets fait apparaître un léger couplage avec le phosphore (0,6 Hz). Un résultat sensiblement identique est obtenu par action du propanediol-1.2 sur le dichlorure de méthylphosphoryle et sur le dichlorure de N-diméthyl-aminophosphoryle. Notons que, dans le dernier cas,

TABLEAU.

Composé...	(I).	(II).	(III).	(IV).	(V).	(VI).
R..........	C_6H_5—O	C_6H_5—O	C_6H_5—O	CH_3—O	$(CH_3)_2N$	$NH_3^{\oplus}$ $^{\ominus}O$ | C_6H_5
R_1..........	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
R_2..........	CH_3	H	H	H	H	H
R_3..........	CH_3	CH_3	H	H	H	H
R_4..........	CH_3	H	H	H	H	H
$\nu_{P\rightarrow O}$ (cm^{-1}) (pur entre lames de NaCl)....	1291 (*)	1287 (*)	1290	1292	1260	–
δ ^{31}P (**)....	—5,7	—7,2 (80 %) —9,1 (20 %)	—10,7	—13,2 —14,8	—26,3	—16
δ ^{1}H des CH_3 (***)...	1,43 1,52	–	1,17 (45 %) 1,34 (55 %)	1,03 (45 %) 1,10 (55 %)	1,10 (45%) 1,20 (55 %)	1,25
$J_{P-O-C-CH_3}$ (Hz).....	2 < 0,1	–	0,6 0,6	0,6 0,6	0,5 < 0,1	< 0,1
J_{CH-CH_3} (Hz).....	–	–	6 6	6 6	6 6	6



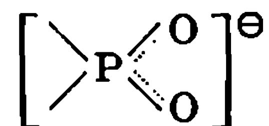
(*) En pastille dans KBr.

(**) En millionièmes, comptés positivement vers les champs forts; référence : PO_4H_3 à 85 %; solvant : C_6H_6.

(***) En millionièmes, comptés positivement vers les champs faibles; référence : TMS; solvants : (I) à (III) dans $CDCl_3$, (IV) et (V) dans C_6D_6, (VI) dans DMSO.

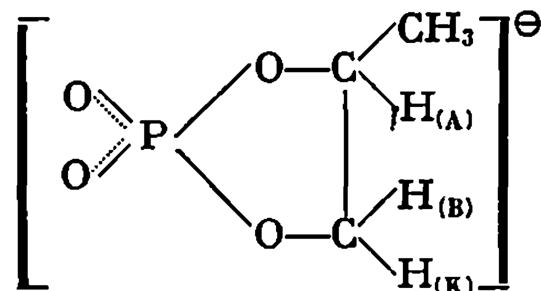
il semble que le couplage à longue distance des protons méthyliques avec le phosphore n'apparaisse que dans un seul des deux diastéréoisomères.

En revanche, l'étude du dioxaphospholane-1.3.2 (VI) montre qu'il s'agit d'un composé unique. En effet, d'une part, le signal correspondant aux protons méthyliques est un doublet qui ne montre d'ailleurs aucun couplage avec le phosphore; d'autre part, le spectre de résonance magnétique de ^{31}P fait apparaître un pic unique. Il semblerait donc que, comme on pouvait s'y attendre, ce composé présente ici la structure symétrique de l'anion mésomère



Le fait qu'on ait pu isoler dans ce cas un composé unique nous a permis de réaliser une analyse complète de son spectre de résonance magnétique protonique. En effet, si l'on irradie le groupement méthyle, les deux massifs correspondant aux protons fixés sur les carbones du cycle se

présentent comme la partie ABK d'un système ABKX dans lequel X représente le phosphore. Comme l'irradiation des protons méthyliques ne modifie dans ces massifs que les raies A, on peut affirmer que A correspond au proton fixé sur le même carbone que le groupement méthyle. Les protons B et K sont donc géminés et on peut prévoir que leur constante de couplage sera négative.



Nous avons réalisé une étude complète du système ABKX. L'examen des 16 fonctions de spin montre que la matrice séculaire comporte quatre sous-matrices 2×2. Il en résulte que la partie AB sera composée de quatre sous-spectres AB. Nous avons pu déterminer ces quatre sous-spectres et calculer toutes les transitions A, B et K. Ces calculs ([4]) nous ont permis de trouver la valeur des différentes constantes de couplage et leur signe relatif. La connaissance du signe du couplage $J_{H_{(B)}-H_{(K)}}$ nous a permis alors de fixer le signe absolu de toutes les autres constantes de couplage,

$$J_{P-H_{(A)}} = +7,86, \quad J_{H_{(A)}-H_{(B)}} = +5,64,$$
$$J_{P-H_{(B)}} = +15,65, \quad J_{H_{(A)}-H_{(K)}} = +5,68,$$
$$J_{P-H_{(K)}} = +7,88, \quad J_{H_{(B)}-H_{(K)}} = -8,92.$$

Le fait que les constantes de couplage $J_{P-H_{(A)}}$ et $J_{P-H_{(K)}}$ soient très voisines alors que la constante $J_{P-H_{(B)}}$ est très différente donne peut-être le droit de penser que les protons $H_{(A)}$ et $H_{(K)}$ sont du même côté du plan moyen du cycle. Si l'on admet la délocalisation des électrons envisagée plus haut, il semble que la différence entre les constantes de couplage $^3J_{P-H}$ soit due ici essentiellement à un facteur conformationnel. Remarquons également que ces constantes de couplage semblent être positives dans ce phosphate cyclique, ce qui rejoint les résultats trouvés par Gagnaire et coll. ([5]) avec un dioxaphospholane-1.3.2 contenant un atome de phosphore tricoordiné.

(*) Séance du 7 septembre 1970.

([1]) M. Revel et J. Navech, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 121.
([2]) M. Revel, J. Navech et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
([3]) D. Gagnaire, J. B. Robert et J. Verrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3719.
([4]) Ces calculs feront l'objet d'une publication ultérieure.
([5]) J.-P. Albrand, A. Cogne, D. Gagnaire et J.-B. Robert, Communication aux *Journées du Groupe d'études de RMN*, Toulouse, 1969.

(*Laboratoire de Chimie physique II,*
118, *route de Narbonne,*
31 - *Toulouse*, 04,
Haute-Garonne.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déformation par traction d'alliages* Ni_3Fe *ordonnés au voisinage immédiat de la température critique.* Note (*) de Mme **Yvonne Calvayrac** et M. **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des alliages Ni_3Fe polycristallins à petits grains (40 μm), recuits à 497°C, présentent un maximum de la limite élastique et de la contrainte d'écoulement pour des tailles de domaines ordonnés de 110 Å environ, et un ordre à grande distance imparfait ($S \simeq 0,8$).

Une discontinuité à la limite élastique apparaît sur les courbes de traction dès que la taille des domaines ordonnés atteint 60 Å.

L'influence de l'ordre sur les propriétés mécaniques, et, plus précisément, sur le durcissement, donne toujours lieu à discussion [(1), (2)]. Nous présentons ici les résultats relatifs à des alliages Ni_3Fe polycristallins soumis à des traitements thermiques isothermes à 497°C. Leur température de transformation ordre-désordre est voisine de 500°C.

Tous nos échantillons proviennent du même lingot (75 % atomique en nickel) préparé par fusion sous vide en creuset d'alumine et coulé dans une lingotière de cuivre. Les éprouvettes de traction ont été découpées dans des tôles laminées unidirectionnellement jusqu'à un taux de réduction de 94 %. L'épaisseur des éprouvettes est 0,15 mm environ, leur largeur (dans la partie utile) 10 mm et leur longueur 50 mm. Ces dimensions permettent un amincissement facile et l'observation en microscopie électronique en transmission. Les cristaux obtenus par chauffage à 650°C sous hydrogène pendant 1 h, dont la taille est voisine de 40 μm, présentent une forte texture (100) [001]. Les traitements de recuit à 497°C sont effectués dans des ampoules de « pyrex » scellées sous vide.

L'état d'ordre est déterminé à l'aide de l'intensité de surstructure (100) de diffraction X (λK_α du cobalt). Les mesures sont faites sur des plaques laminées recristallisées à petits grains. Leur forte texture de recristallisation (100) [001] renforce les intensités des interférences (*h*, 0, 0). Le rapport des intensités des raies (100) et (200) est proportionnel au carré du paramètre d'ordre S^2. Sur la figure 2, nous indiquons les valeurs de S en fonction du temps lors d'un recuit isotherme à 497°C. S n'augmente plus après 200 h de recuit à 497°C. Les mesures à 480°C ne permettent pas non plus d'obtenir des valeurs de S supérieures. Nous avons donc supposé, pour évaluer S, que sa valeur maximale était 1. Dans nos échan-

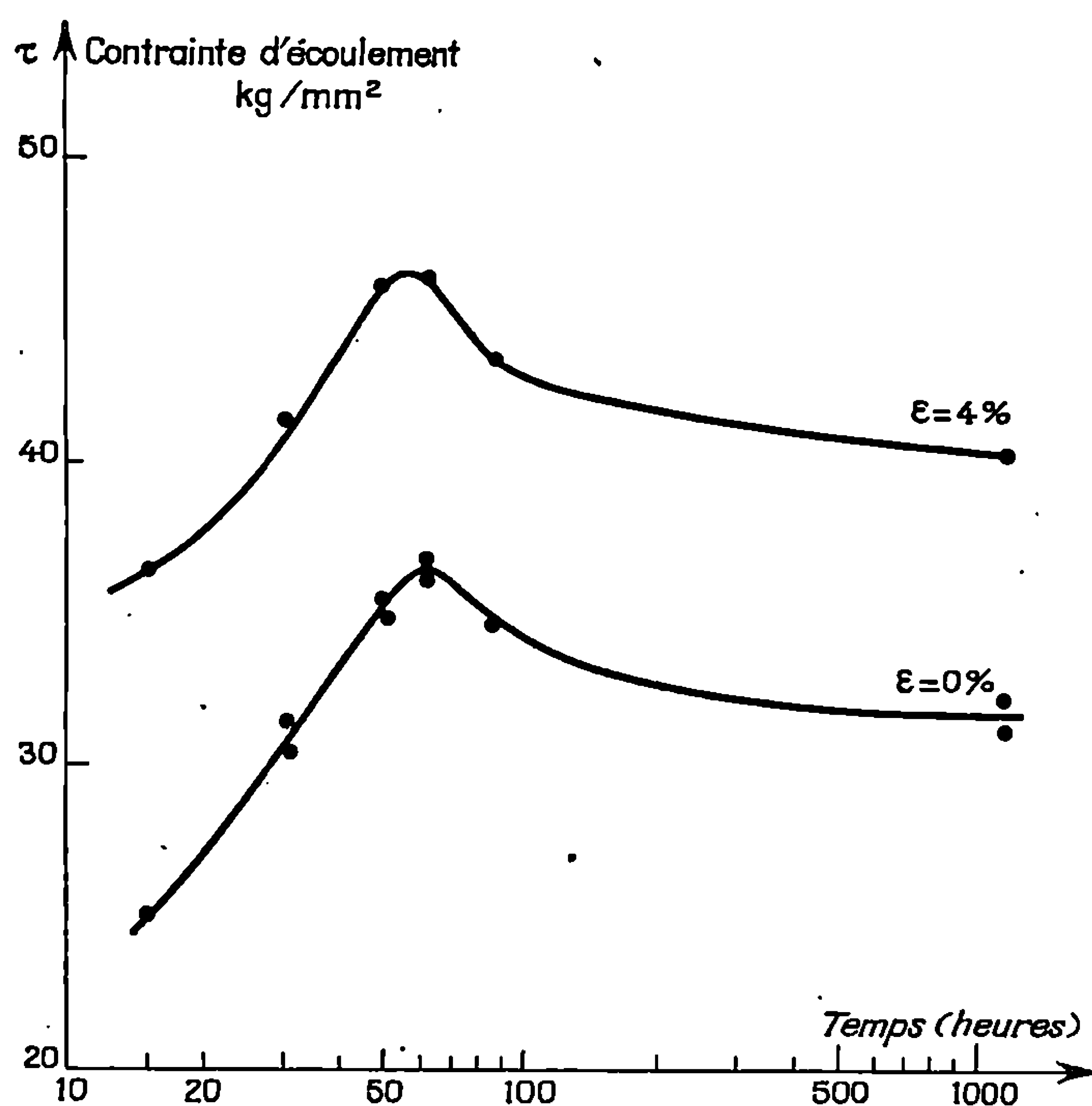


Fig. 1.

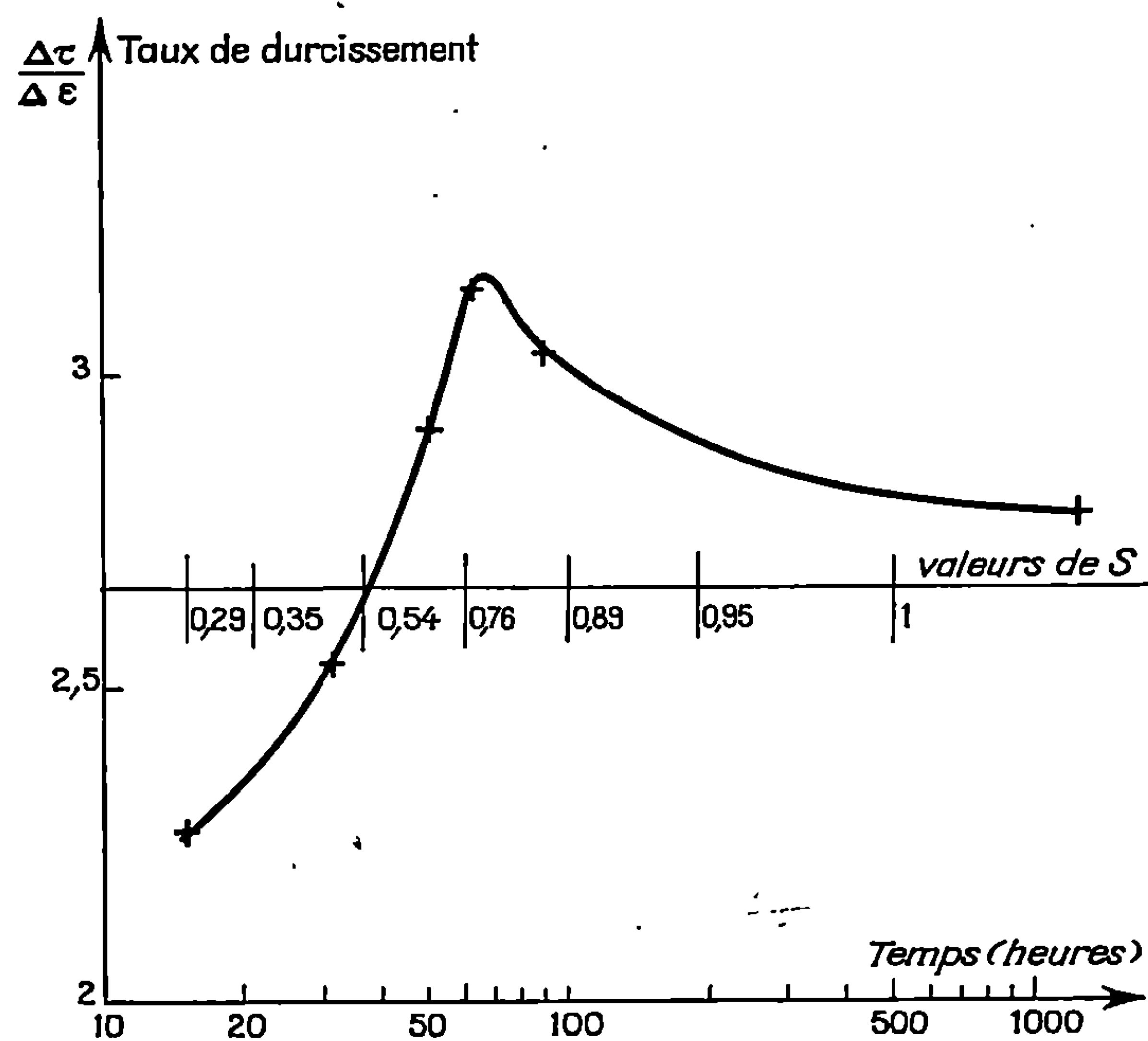


Fig. 2.

tillons les erreurs très importantes dues à l'extinction sur l'intensité (200) ne permettent pas une détermination de S en valeur absolue. Des mesures sur poudre sont en cours.

Les courbes de traction des échantillons ordonnés présentent un palier au début de leur déformation. Ce palier se prolonge jusqu'à

des taux d'allongement de 2 % lorsque l'échantillon est très bien ordonné. Il correspond à la localisation de la déformation dans une ou plusieurs bandes de quelques millimètres de large qui traversent l'éprouvette avec un angle voisin de 45°. L'examen de répliques montre que la déformation est localisée dans ces bandes. Lorsque la courbe devient régulière, la déformation intéresse toute l'éprouvette.

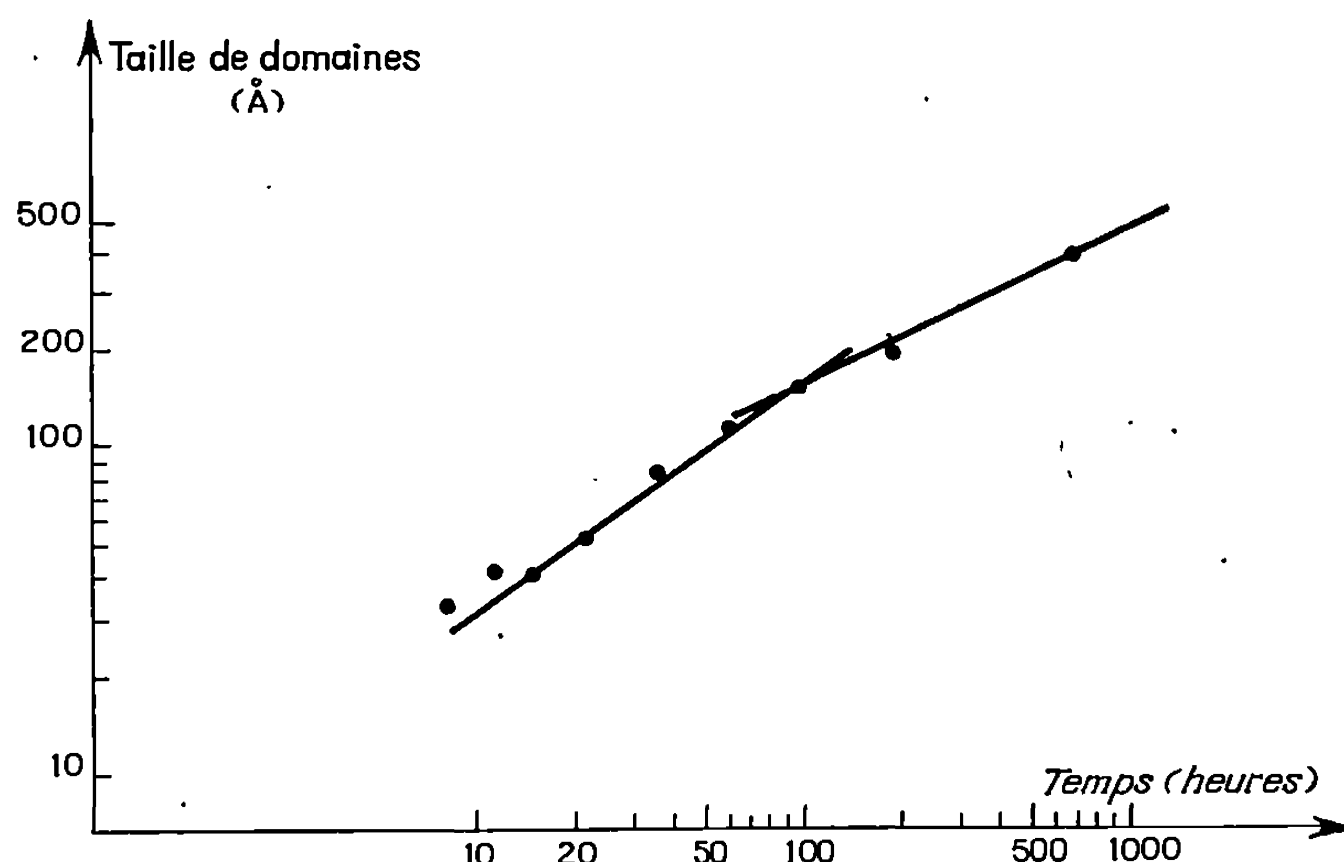


Fig. 3. — Variation isotherme de la taille moyenne ε des domaines antiphases en fonction du temps (coordonnées logarithmiques). Ces valeurs sont déduites de la largeur angulaire B mesurée à mi-hauteur des raies de diffraction X (100), corrigée pour tenir compte de la largeur instrumentale b suivant la relation de Taylor :

$$\varepsilon = \left[(B - b)\sqrt{B^2 - b^2}\right]^{-\frac{1}{2}} \frac{\lambda}{\cos\theta}.$$

Une discontinuité à la limite élastique apparaît en même temps que ce palier de traction. Ces deux phénomènes se manifestent à partir d'une taille de domaines de 60 à 70 Å et un paramètre d'ordre voisin de 0,5 (30 h de recuit). C'est à ce moment que nous notons l'apparition des premières superdislocations.

La limite élastique, la contrainte d'écoulement et le taux de durcissement pour un allongement de 4 %, présentent des variations parallèles en fonction du temps de recuit (*fig.* 1 et 2) : un maximum apparaît au bout d'environ 60 h. L'examen des figures 2 et 3 montre que le maximum de durcissement est atteint pour une taille de domaines ordonnés de 110 Å et un paramètre d'ordre voisin de 0,8.

Cet état structural diffère notablement de celui signalé par Davies et Stoloff [4] (taille des domaines 30 Å, S maximal) pour le maximum de dureté d'alliages Ni_3Fe recuits à 480°C.

La cinétique de croissance des domaines en fonction du temps présente deux régions distinctes (*fig.* 3) en deçà et au-delà de 100 h de recuit (taille

de domaines : 150 Å). Nous pensons que la phase désordonnée n'a disparu qu'à ce moment-là. Le maximum des courbes des figures 1 et 2 se produit donc dans un alliage où subsiste encore très vraisemblablement la phase désordonnée, et où la très grande majorité des dislocations sont associées par paires comme nous l'avons observé en microscopie électronique.

(*) Séance du 31 août 1970.

(1) N. S. Stoloff et R. G. Davies, *Progress of Materials Sciences*, Ed. B. Chalmers, 13, (1), Pergamon Press, 1966.

(2) A. E. Vidoz, *Phys. Stat. Sol.*, 28, 1968, p. 145.

(3) R. J. Wakelin et E. L. Yates, *Proc. Phys. Soc.*, B, 66, 1953, p. 221.

(4) R. G. Davies et N. S. Stoloff, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 1347.

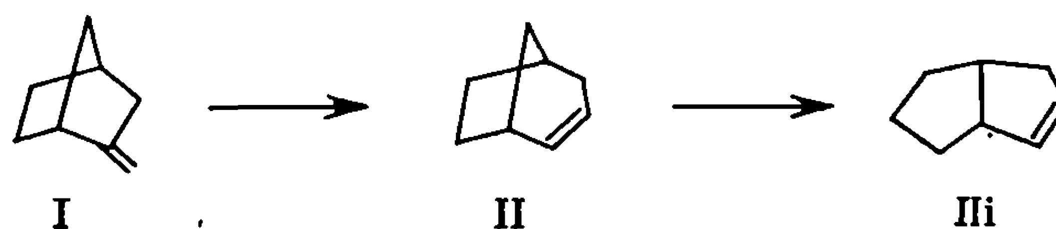
(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 221,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

CATALYSE HÉTÉROGÈNE. — *Isomérisation catalytique du méthylène-2-^{14}C bicyclo-2.2.1) heptane (norcamphène).* Note (*) de M. **Michel Blanchard**, Mlle **Micheline Heude** et Mme **Amande Claudot-Sibille**, transmise par M. Marcel Prettre.

En phase vapeur sur un catalyseur silicophosphorique, le norcamphène est isomérisé en bicyclo-(3.2.1) octène-2 et en bicyclo-(3.3.0) octène-2, ce réarrangement total de la molécule s'accompagnant de polymérisaton et réactions de transfert d'hydrogène. Réalisée avec un hydrocarbure marqué sur le carbone exocyclique, cette isomérisation a donné un bicyclo-(3.2.1) octène-2 où la radioactivité est répartie sur tous les atomes de carbone, sauf celui du pont méthylénique.

Nous avons repris l'étude que nous avions effectuée sur l'isomérisation catalytique en phase vapeur du méthylène-2-bicyclo-(2.2.1) heptane (I) et, pour en préciser les détails, nous avons utilisé un composé marqué.

A 250°C, sur le catalyseur d'Ipatieff, l'isomérisation en phase vapeur du norcamphène est essentiellement un agrandissement de cycle [(1), (2)] :



Comme toutes les réactions sur catalyseur acide, celle-ci est aussi accompagnée de polymérisation, et de réactions de transfert d'hydrogène qui donnent les structures saturées.

Le réarrangement du même squelette bicyclo-(2.2.1) heptanique, en phase liquide (3), a montré l'existence d'un autre intermédiaire à structure bicyclo-(2.2.2) octanique. Ce dernier n'ayant pas été mis en évidence par les moyens d'analyse habituels dans l'isomérisation en phase vapeur, celle-ci a été reprise avec un norcamphène marqué sur le carbone exocyclique pour localiser la marque dans l'oléfine (II) et détecter une isomérisation éventuelle du carbocation correspondant avant sa désorption.

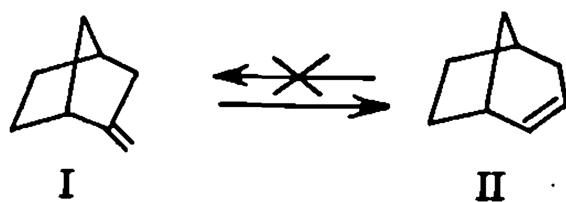
Préparé par réaction de Wittig, entre le norcamphre et l'iodure de méthyle ^{14}C, le norcamphène est isomérisé à 250°C sur le catalyseur SiO_2/P_2O_5 dans des conditions déjà décrites (4). Après élimination des polymères, le mélange de monomères a la composition suivante :

Produit	I	II	III
%	22	14	34

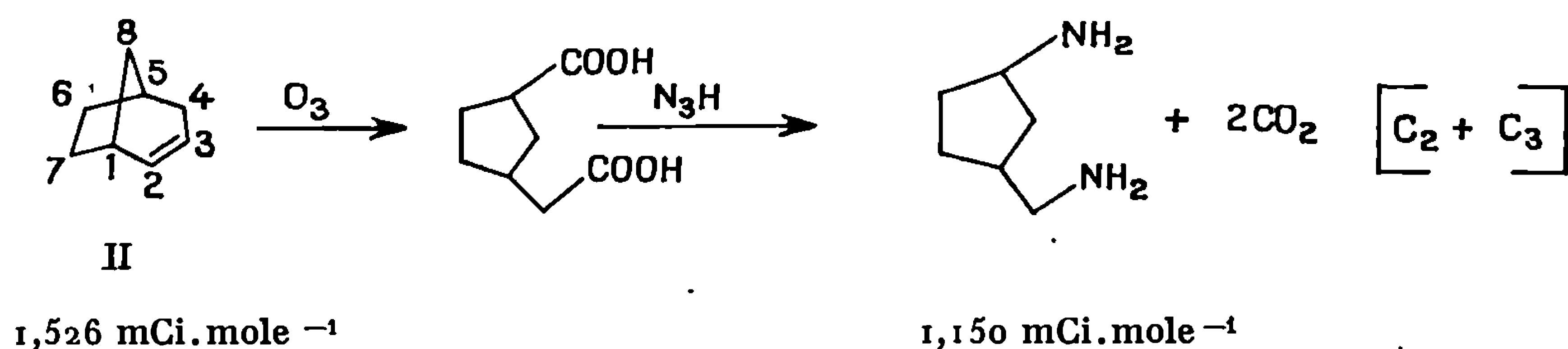
le complément à 100 étant constitué par une fraction comprenant des bicyclanes et les méthyl-*x*-bicyclo-(2.2.1) heptènes.

Une série de dégradations a été ensuite effectuée. D'abord, une ozonolyse réductrice du norcamphène récupéré a donné du formol contenant

toute la marque et une cétone inactive. Ce premier résultat indique que la première étape du réarrangement est irréversible :



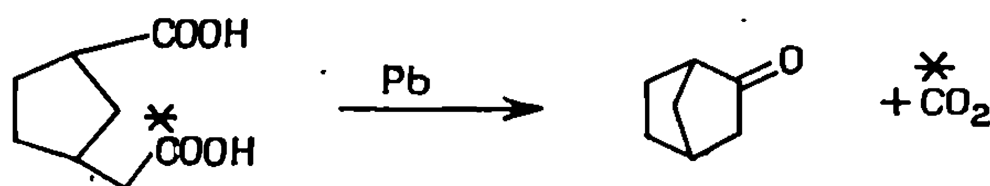
Puis une première dégradation du bicyclo-(3.2.1) octène-2 (II) isolé du catalysat a utilisé une réaction de Schmidt sur le diacide obtenu par ozonolyse de l'oléfine :



1,526 mCi.mole $^{-1}$ 1,150 mCi.mole $^{-1}$

L'activité de la diamine obtenue montre que dans l'oléfine (II) il n'y a que 24 % d'activité sur les deux atomes de carbone de la double liaison.

La dégradation totale de l'oléfine (II) a comporté la cyclisation du diacide d'ozonolyse en cétone, puis une suite de réactions déjà décrites [5]. Auparavant, une étude sur un diacide spécifiquement marqué avait montré que la cyclisation est sélective et n'élimine que l'atome de carbone porté par le groupement $-CH_2$.



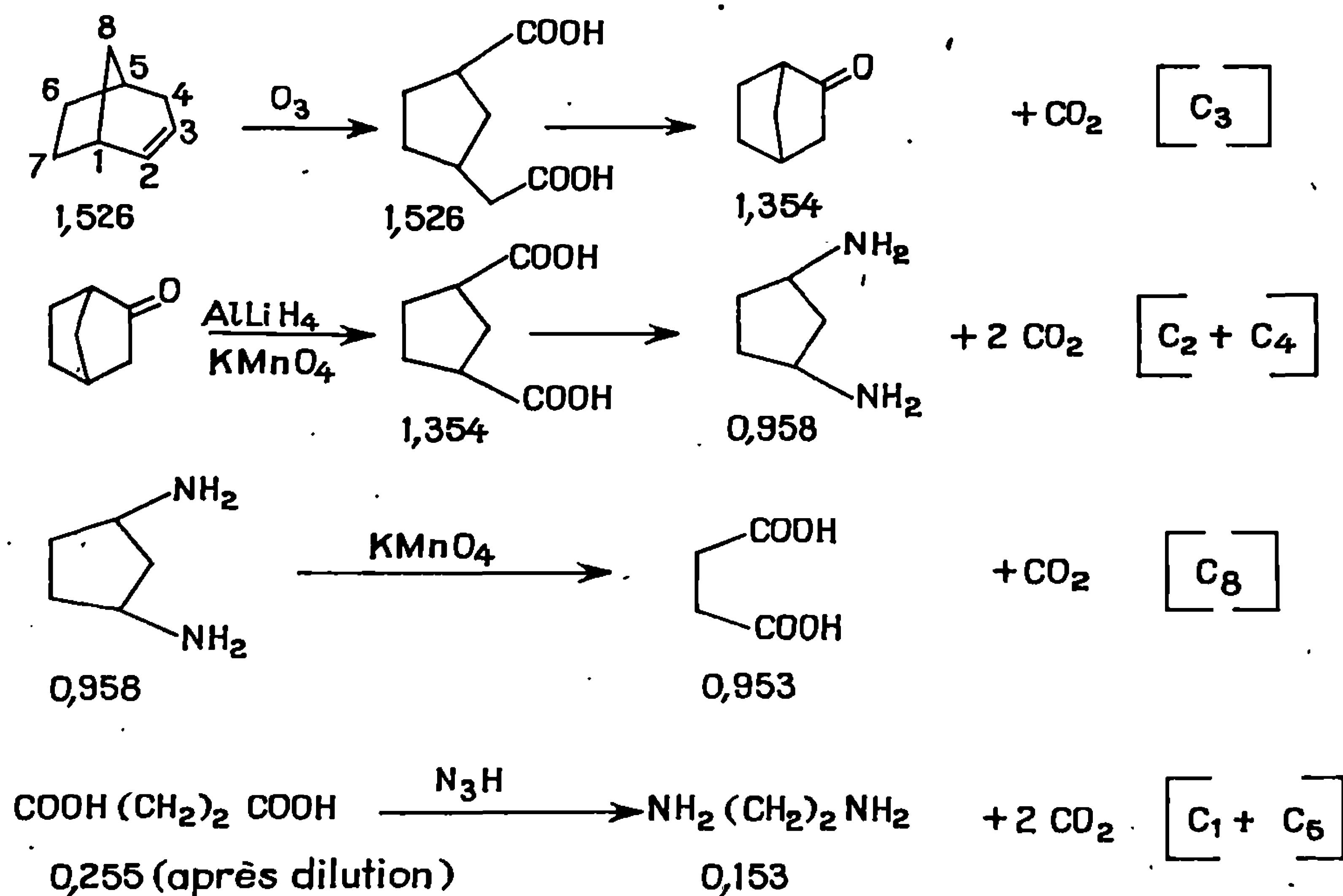
Le schéma ci-dessous donne les produits des différentes étapes de la dégradation, ainsi que leur activité spécifique (mCi.mole^{-1}).

Les valeurs obtenues dans les deux dégradations permettent de calculer la répartition de la radioactivité sur les différents atomes de carbone. Celle-ci est consignée dans le tableau ci-dessous :

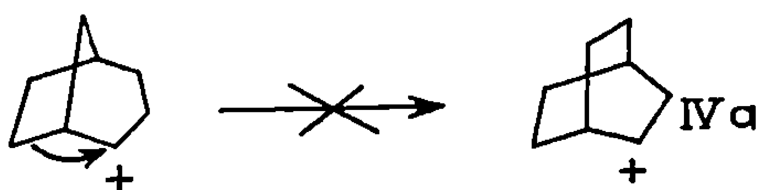
Position	$C_1 + C_5$	$C_2 + C_4$	C_3	$C_6 + C_7$	C_8	$C_2 + C_3$	C_2
% activité	25,1	26	11,4	37	0,3	24	13

Ce résultat permet d'abord d'éliminer l'hypothèse de la formation du bicyclo-(2.2.2) octène-2 (IV), et même du carbocation correspon-

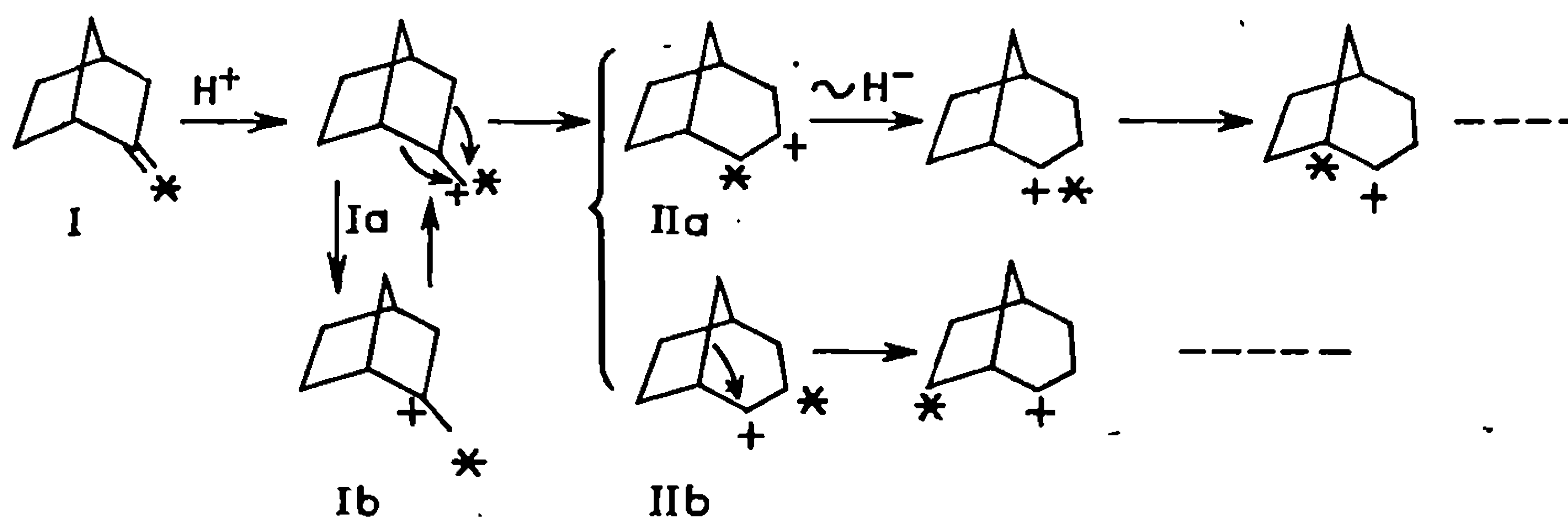
dant (IV *a*);



celui-ci étant en effet symétrique il en résulterait une apparition de la marque sur tous les atomes de carbone du cycle, or on constate l'inactivité du carbone C_8.



Quant à la répartition presque statistique sur tous les autres atomes de carbone du cycle, elle implique une isomérisation du carbocation avant sa désorption en oléfine. Celle-ci ferait intervenir après l'agrandissement de cycle, qui donne les deux ions carbonium (II *a*) et (II *b*), des déplacements du pont $C_1—C_8$, et aussi des migrations de la charge positive par sauts d'ions hydrure :



Le résultat global est un pivotement du pont $C_1—C_8$. Ce processus est très rapide car une isomérisation effectuée à taux de conversion plus faible

a fourni un bicyclo-(3.2.1) octène-2 dont les atomes de carbone de la double liaison ne contiennent que 25 % de l'activité totale, résultat analogue à celui obtenu à taux de conversion plus élevé.

En conclusion, nos résultats ayant montré que les carbocations (II *a*) et (II *b*) ne se réarrangent pas en (IV *a*), on peut éliminer l'hypothèse de formation de ce carbocation dans la suite de réarrangements qui conduisent du norcamphène au bicyclo-(3.3.0) octène-2.

De plus, dans l'ion carbonium à structure bicyclo-(3.2.1) octanique, les déplacements de la charge positive sont rapides vis-à-vis de la désorption en oléfine et impliquent un pivotement du pont méthylénique. Ce processus expliquerait pourquoi dans des isomérisations réalisées dans les séries supérieures [([6]), ([7])], plus substituées, on observe la formation simultanée de plusieurs méthyl bicyclo-(3.2.1) octènes.

(*) Séance du 27 juillet 1970.

([1]) J. E. GERMAIN et M. BLANCHARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 473.
([2]) J. KNOTNERUS et H. SCHILLING, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 83, 1964, p. 1185.
([3]) J. A. BERSON et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 595 et 609.
([4]) M. BLANCHARD, *Thèse*, Lille, 1961.
([5]) J. D. ROBERTS, C. C. LEE et W. H. SAUNDERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4501.
([6]) M. BLANCHARD et G. JOACHIMSMANN, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 793.
([7]) G. JOACHIMSMANN-DUFRESNE et M. BLANCHARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 385.

(*Laboratoire de Chimie XI,*
Faculté des Sciences,
avenue du Recteur-Pineau,
86-*Poitiers, Vienne*
et *E.N.S.C.L.*, B. P. n° 40,
59-*Annappes, Nord.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude cinétique des systèmes* Rh(III)-Rh *et* Rh(II)-Rh *en milieu aqueux par la méthode de double impulsion galvanostatique.* Note (*) de MM. **Jean Amosse, Marcel Rubaud** et Mme **Marie-Jeanne Barbier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude fait apparaître un fait nouveau : l'invariance de la vitesse de réaction électrochimique quand la concentration en espèce Rh^{3+} ou Rh^{2+} de la solution varie. Le transfert s'effectue sur les ions adsorbés à la surface de l'électrode et les mécanismes prédominants mettent en jeu l'échange d'un électron. Aux basses densités de courant, la réduction peut conduire au métal selon $Rh^{2+}_{ads} + 2e \rightarrow Rh$.

Bien que quelques études relatives au système Rh(III)-Rh [(1) à (5)] aient été réalisées dans un but de mise au point analytique, aucune détermination des paramètres cinétiques de ce système ne semble avoir été effectuée. Quant au système Rh(II)-Rh, nous n'avons pas trouvé d'information le concernant, en raison des difficultés inhérentes à sa préparation et du peu d'intérêt qui lui est accordé dans la pratique.

Nous avons entrepris (6) l'étude électrochimique des deux systèmes Rh(III)-Rh et Rh(II)-Rh, qui a été complétée par celle du système Rh(III)-Rh(II)-Rh. Les mesures ont été effectuées en milieu perchlorique dans le premier cas, et chlorhydrique dans les deux autres. Le perchlorate de rhodium (III) est préparé selon la méthode proposée par Shukla (7) qui nous a permis d'obtenir une solution exempte de chlorure, dans laquelle l'ion Rh^{3+} est hydraté mais non complexé. La méthode adoptée pour la préparation du chlorure de rhodium (II) (8) permet de conduire la réduction du composé initial $RhCl_3$ sans formation de rhodium métallique. Le rhodium est dosé dans l'électrolyte à la fin de chaque mesure par spectrophotométrie (9).

La rapidité des systèmes étudiés, reconnue par des expériences préliminaires, nous a conduits à avoir recours à la méthode de double impulsion galvanostatique qui permet d'effectuer la mesure de la surtension un temps très bref (10) après l'enclanchement de l'impulsion. En conséquence, tous les électrolytes utilisés contiennent un excès d'acide ($pH = 0,5$) qui joue le rôle d'électrolyte support.

Le dispositif expérimental en verre « pyrex » est étanche et comporte des compartiments annexés à la cellule de mesure, permettant d'effectuer, *in situ*, à l'abri de tout contact avec l'extérieur, la préparation du chlorure de rhodium (II), la conservation des deux solutions mères et leur addition à l'électrolyte au cours d'une même série d'expériences. Cette dernière précaution, qui permet de conserver la même électrode de travail pour le tracé d'une série de courbes de polarisation correspondant à des concentrations en ions croissantes, est impérative (6) pour l'obtention de résultats

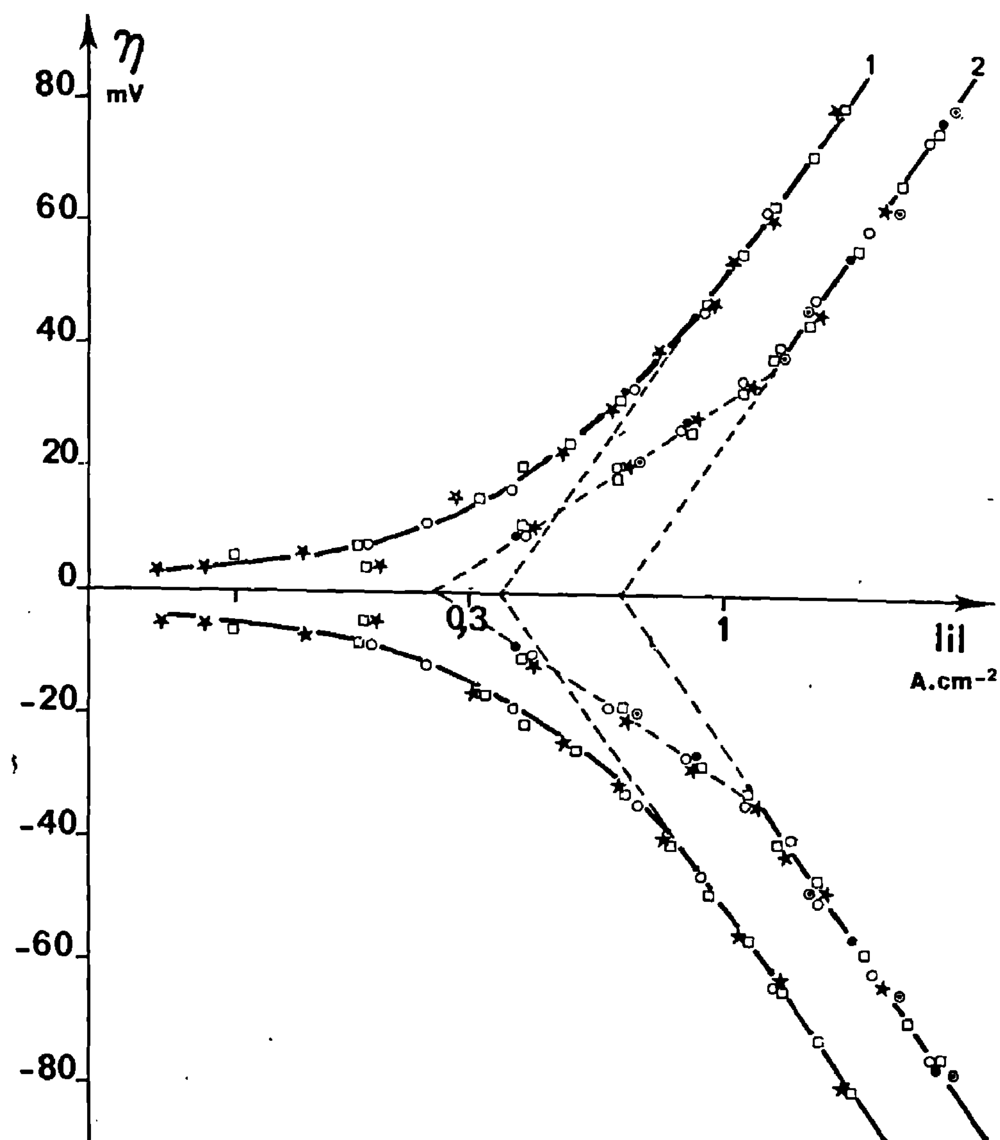

η
mV
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
0,3
1
|i|
A.cm⁻²
1
2

Fig. 1.

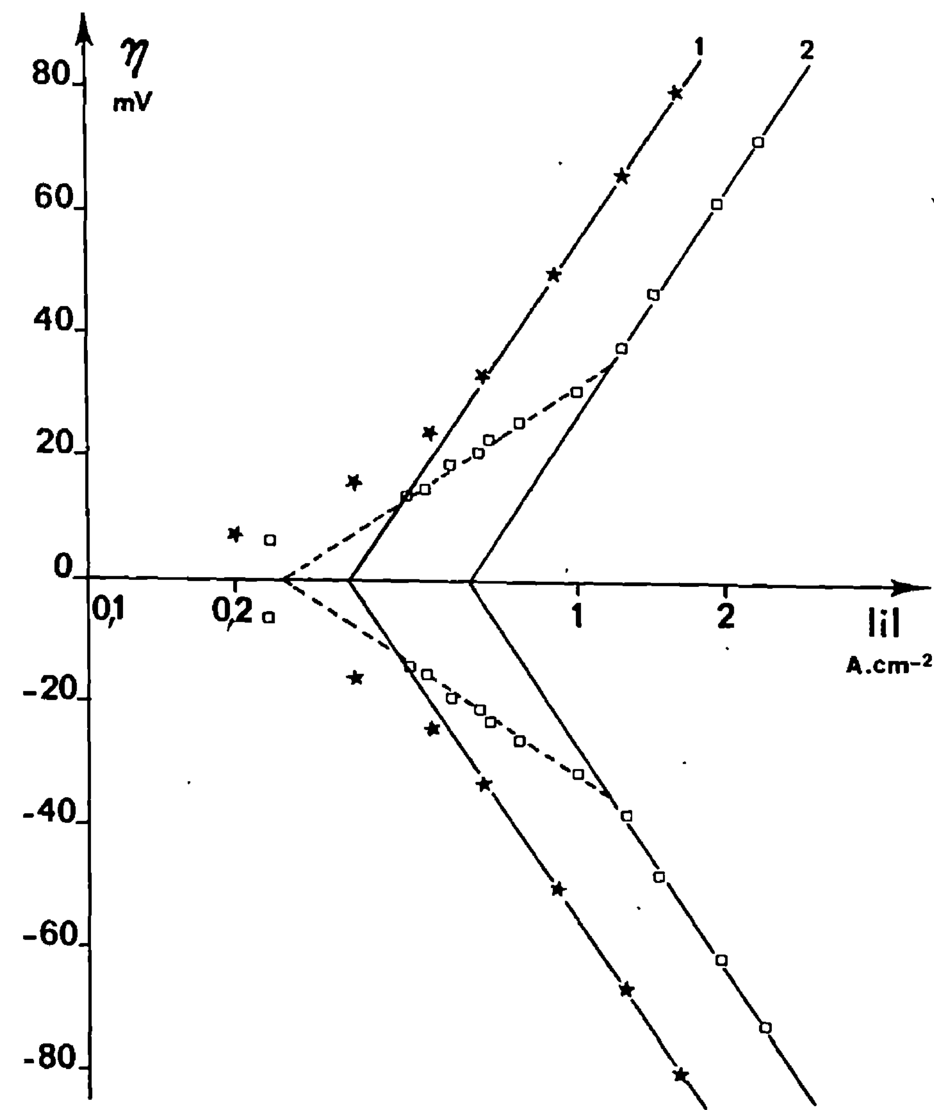

η
mV
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
0,1
0,2
1
2
|i|
A.cm⁻²
1
2

Fig. 2.

cohérents. L'électrode de travail est un fil de rhodium de 0,1 mm de diamètre soudé dans un tube de verre « pyrex »; l'extrémité est abrasée de façon à ce que la surface soit bien délimitée (7.10^{-5} cm^2). Puis elle est polie, dégraissée et traitée successivement par les acides sulfurique et chlorhydrique. La contre-électrode est une spire de fil de rhodium de grande surface ($2,5.10^{-1}$ cm^2) soudée à l'extrémité d'un tube de verre.

Dans ces conditions, les courbes de polarisation anodique et cathodique tracées pour les deux systèmes sont parfaitement symétriques (*fig.* 1, courbes 1 et 2). Les réactions de transfert sont donc réciproques. On constate de plus que les courbes, tracées pour différentes valeurs de la concentration en espèces électroactives :

$$1,12.10^{-3} \text{ ions-g.l}^{-1} \leq C_{Rh^{3+}} \leq 5,2.10^{-3} \text{ ions-g.l}^{-1} \quad (\textit{fig. } 1, \text{ courbe } 1)$$

et

$$7,8\ .10^{-5} \text{ ions-g.l}^{-1} \leq C_{Rh^{2+}} \leq 4,8.10^{-3} \text{ ions-g.l}^{-1} \quad (\textit{fig. } 1, \text{ courbe } 2)$$

sont confondues, ce qui fait apparaître, dans les deux cas, un fait nouveau : la vitesse du transfert observé est indépendante de la concentration en espèces électroactives du milieu, dans le domaine étudié.

Cet écart de comportement à la théorie de Vetter, qui n'était pas apparu dans nos études relatives au système Sn-Sn(II) [10], met en cause non seulement les caractéristiques propres aux systèmes étudiés, mais aussi la méthode employée. En effet, le contrôle chronopotentiométrique que nous avons effectué montre que, dans les deux cas, le temps de transition augmente avec la concentration de l'électrolyte en espèces électroactives, alors qu'il ne varie pas lorsqu'on modifie le pH. On en conclut que, lorsque la durée totale de polarisation est prolongée (quelques millisecondes à quelques secondes) le transfert s'effectue sur les espèces prélevées dans la solution, alors que, lorsqu'elle est suffisamment brève (quelques centaines de nanosecondes), les espèces adsorbées à la surface de l'électrode suffisent à alimenter l'impulsion. La méthode de double impulsion galvanostatique, telle que nous la mettons en application [10] permet donc d'accéder à l'observation de l'acte élémentaire du transfert, pourvu que les adions soient présents en nombre suffisant; cette dernière condition implique que la vitesse de diffusion de surface des adatomes ne soit pas trop grande; c'est le cas des métaux à point de fusion élevé (Rh) qui s'opposent en cela aux métaux à bas point de fusion (Sn).

Sur la courbe de polarisation du système Rh(III)-Rh (*fig.* 1, courbe 1) une seule droite de Tafel apparaît, dont on déduit la densité de courant d'échange $i_0 = 350$ mA.cm^{-2}, et le nombre d'électrons échangés $z = 1$. Pour le système Rh(II)-Rh on remarque (*fig.* 1 et 2, courbes 2) que, outre la droite de Tafel principale qui conduit à $i_0 = 600$ mA.cm^{-2} et $z = 1$, une droite de Tafel secondaire se dessine aux basses densités de courant ($|\eta| < 40$ mV), dont la pente indique un échange de deux électrons.

Afin d'identifier les adions mis en cause dans ces mécanismes, nous avons tracé, par la même méthode impulsionnelle, une série de courbes de polarisation relatives au système Rh(III)-Rh(II)-Rh. De ces tracés, on conclut qu'en l'absence de rhodium (II) dans l'électrolyte, l'espèce qui se décharge est un adion Rh(III) (*fig.* 2, courbe 1). Lorsqu'on introduit du rhodium (II) en présence de rhodium (III), les espèces adsorbées Rh^{2+}_{ads} ou éventuellement Rh^{+}_{ads}, caractérisées par une plus grande réductibilité, subissent le transfert (*fig.* 2, courbe 2) comme si le rhodium (III) n'était pas présent en solution. On en conclut que pour le système Rh(III)-Rh l'étape de transfert observée par la méthode impulsionnelle s'écrit $Rh^{3+}_{ads} + e \rightarrow Rh^{2+}_{ads}$, alors que pour le système Rh(II)-Rh, deux possibilités peuvent être formulées : $Rh^{2+}_{ads} + e \rightarrow Rh^{+}_{ads}$ et $Rh^{+}_{ads} + e \rightarrow Rh$, auxquelles il faut joindre la réaction qui conduit à la décharge du métal, $Rh^{2+}_{ads} + 2e \rightarrow Rh$ pour les faibles valeurs de la surtension ($|\eta| < 60$ mV).

(*) Séance du 31 août 1970.

(1) E. KRATZ, *Dissertation*, Darmstadt, 1929.

(2) G. GRUBE et E. KESTING, *Z. Elektrochem.*, 39, 1933, p. 948.

(3) L. E. JOHNSTON et J. A. PAGE, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 2123.

(4) F. PANTANI, *J. Electroanal. Chem.*, 5, 1963, p. 40.

(5) S. I. WOODBURN, T. J. CARDWELL et R. J. MAGEE, *Rcl. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 88, 1969, p. 1167.

(6) M. RUBAUD, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Grenoble, 1970.

(7) S. K. SHUKLA, *Ann. Chem.*, 6, 1961, p. 1383.

(8) F. P. DWYER et R. S. NYHOLM, *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 75, 1941, p. 122.

(9) G. H. AYRES et F. YOUNG, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 165.

(10) J. AMOSSE, P. CARLE et M. J. BARBIER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 784.

(11) D. G. FOULKE, *Plating*, 51, 1964, p. 685.

(*Laboratoire d'Étude des Réactions chimiques et électrochimiques minérales, associé au C. N. R. S.,*
39, *boulevard Gambetta*, 38-*Grenoble, Isère.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Nouvelle contribution à l'étude de l'effet magnétoélectrique dans des solutions aqueuses d'électrolytes.* Note (*) de M. **Pierre Mergault** et Mme **Josette Pagès-Nelson**, présentée par M. Georges Champetier.

Caractéristiques du montage utilisé en justifiant les choix qui ont été faits. Étude électrique du système : en utilisant ses propriétés de symétrie (1), on montre que si les champs électrique et magnétique imposés sont suivant des axes perpendiculaires Ox et Oz, le champ électrique total est indépendant de y et la concentration des ions varie exponentiellement en y.

1. Dans les solutions aqueuses d'électrolytes traversées par un courant continu d'intensité constante I, parallèle à l'axe Ox, et soumises à un champ magnétique continu d'induction constante et uniforme B, parallèle à l'axe Oz, on observe un effet magnétoélectrique qui se traduit par l'apparition d'une différence de potentiel V dans la direction de l'axe Oy, $Oxyz$ étant un triède de référence trirectangle (*fig.* 1).

Ce phénomène a été observé à la fin du XIXe siècle par H. Roiti (2) et H. Bagard (3), et plus récemment par J. Euler (4), A. M. Evseev (5), D. Laforgue-Kantzer (6), E. Muller (7), L. Leclercq (8), A. Olivier et C. Nicollin (9).

On peut remarquer, à ce propos, que ces auteurs :

— ont travaillé à des époques et en des lieux différents;

— ont utilisé des méthodes expérimentales variées;

— sont arrivés à une grande convergence de résultats,

mais ont tous employé un nombre restreint de solutés se limitant à quelques acides minéraux, deux sulfates et une mélange de permanganate de potassium et d'acide nitrique. C'est pourquoi nous avons d'abord étendu la gamme des produits testés à un échantillonnage plus varié d'acides, de sels et surtout de bases [(10), (11)].

Notre dispositif expérimental a déjà été partiellement décrit (10). La figure 2 représente la cellule de mesure utilisée, la figure 1 est un schéma des principaux éléments du montage.

L'originalité du montage tient principalement à :

— la forme de la cellule électrolytique qui permet d'éviter le passage perturbateur de bulles de gaz dans le partie de la solution ou s'effectuent les mesures, et d'autre part, comprend un vaste réservoir latéral nécessaire pour qu'une quasi-constance de la concentration de la solution soit maintenue;

— l'emploi d'aimants permanents comme sources de champs magnétiques, ce qui évite l'influence de l'échauffement des pièces polaires d'électroaimant;

— l'emploi, comme sondes de mesures, S et S', d'électrodes de référence au calomel, sondes à faible polarisation;

— l'utilisation, entre électrolyte (de concentration voisine de 0,1 N dans nos mesures), et chaque électrode au calomel, d'une jonction constituée par une solution aqueuse saturée de chlorure de potassium dans un gel d'agar-agar [10]. Les nombres de transport des ions K^+ et Cl^- étant voisins, les potentiels de jonction sont faibles; et la différence importante entre la concentration de l'électrolyte testée et celle de la solution saturée de chlorure de potassium, rend ces potentiels peu dépendants de la concentration du soluté dans la cellule de mesures. De plus, comme le montage comporte deux électrodes de référence placées symétriquement (*fig.* 2), ces potentiels de jonction se retranchent.

2. La différence de potentiel révélée par ces travaux a toujours été de l'ordre du millivolt. Cette valeur élevée exclut dès l'abord qu'il puisse

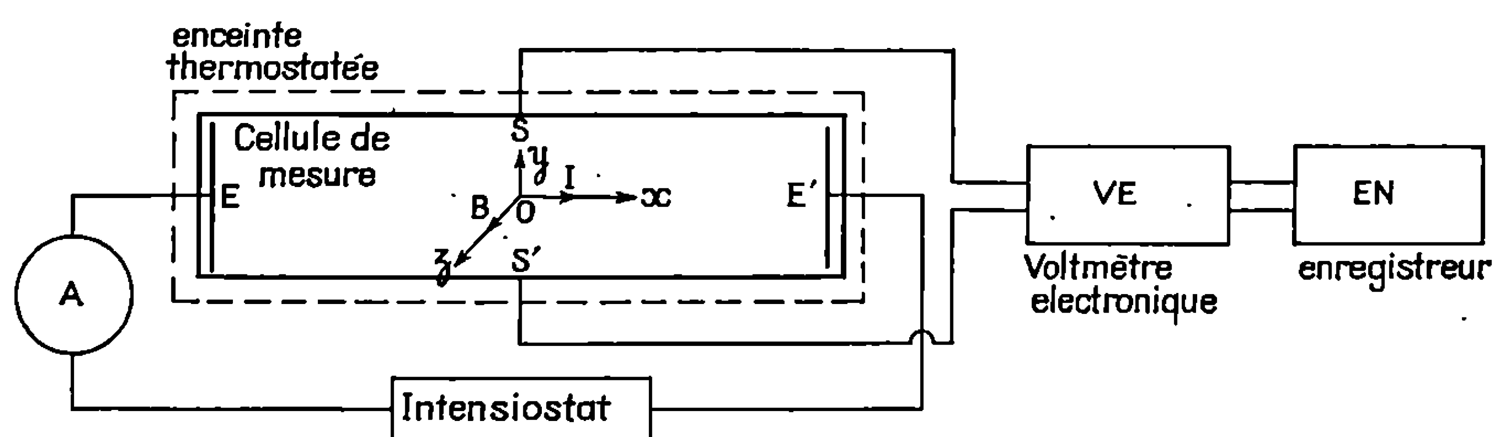


Fig. 1.
E et E' : électrodes en platine;
S et S' : sondes (électrodes au calomel).

s'agir de l'effet Hall classique, car en prenant pour base de calcul théorique la formule établie pour les métaux et les semi-conducteurs, on attend dans le cas de ces solutions aqueuses d'électrolytes, une tension de Hall de l'ordre du microvolt.

3. Nous avons déjà montré [1] que dans un milieu ionique composé d'ions et de molécules neutres, (ou d'agglomérats de telles molécules), comme une solution aqueuse d'électrolyte, cet effet magnétoélectrique peut être interprété à partir de l'équation de transfert de Boltzmann appliquée aux ions du soluté.

Par ailleurs, nous pouvons appliquer les équations de Maxwell à l'étude électrique du phénomène. On peut supposer que toutes les grandeurs qui apparaissent dans le calcul sont indépendantes de x et de z, soit $\partial/\partial x = \partial/\partial z = 0$, et que la permittivité ε de la solution est constante. Dans ces conditions, de $\vec{\nabla}.\vec{D} = \rho$ et de $\vec{\nabla}.\vec{J} + (d\rho/dt) = 0$ (où $\vec{D}$ est le vecteur induction électrique, $\vec{D} = \varepsilon\vec{E}$, $\vec{J}$ le vecteur densité de courant, $\vec{J} = \gamma\vec{E}$, ρ la densité de charge électrique en un point, $\vec{E}$ le champ électrique

total, γ la conductivité), on déduit qu'un écart à la neutralité en un point disparaît en un temps de l'ordre de ε/γ, pourvu que les variations de ε et γ soient petites pendant ce temps. Ceci est certainement vrai puisque ε/γ est de l'ordre de 10^{-12} s et que le régime transitoire de l'effet étudié, observé expérimentalement, est beaucoup plus long : dans certains cas ce régime transitoire peut durer plusieurs minutes.

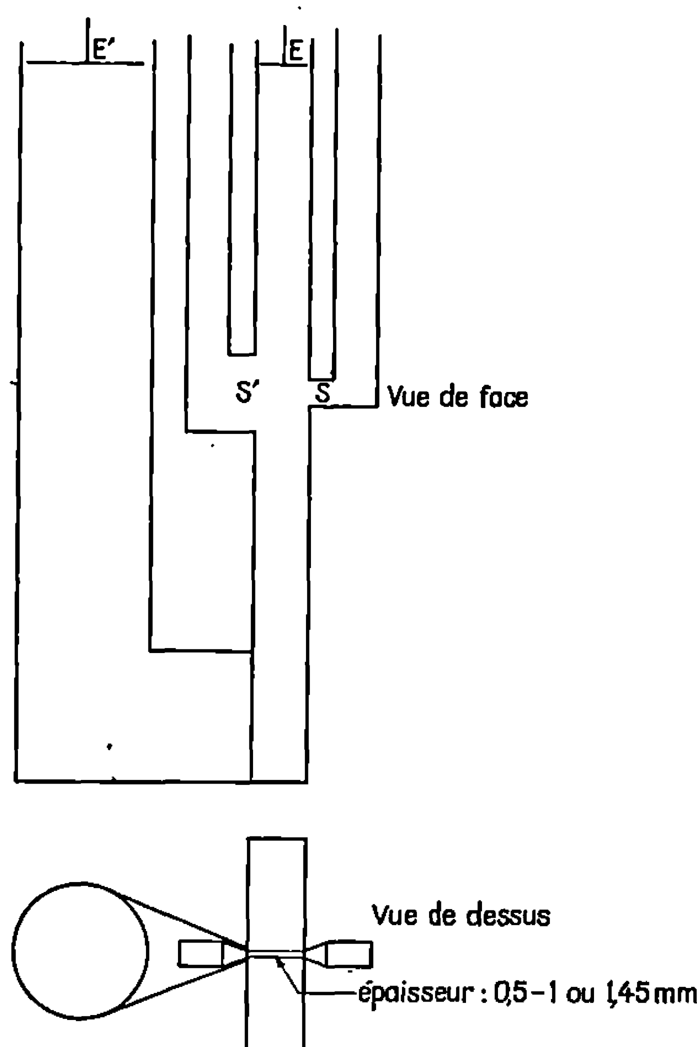


Fig. 2. — Cellule de mesure (échelle 1/4).

4. En régime stationnaire, on peut donc écrire que $\vec{\nabla}.\vec{D} = 0 = \varepsilon\vec{\nabla}.\vec{E}$. Si E et $\mathcal{E}$ désignent respectivement les composantes de $\vec{E}$ sur les axes Ox et Oy, cette équation se réduit à $\partial\mathcal{E}/\partial y = 0$. Toujours en régime stationnaire, $\text{rot}\,\vec{E} = \vec{\nabla}\times\vec{E} = 0$, se réduit à $\partial E/\partial y = 0$. Il en résulte que E et $\mathcal{E}$ sont, en régime stationnaire, indépendants de y.

5. En régime stationnaire, le flux d'une espèce donnée de particules i, chargées ou non, et sortant d'un volume élémentaire contenant un point donné, est nul.

On a donc $\vec{\nabla}.(n_i\vec{v}_i) = 0$ soit $(\partial/\partial y)\,(n_i\overline{v}_i =)0$, si n_i est le nombre des particules i considérées par unité de volume en un point donné, $\vec{v}_i$ leur vitesse moyenne, et $\overline{v}_i$ la composante de $\vec{v}_i$ sur Oy. La grande impédance de l'appareil utilisé pour mesurer V (1 M Ω au moins), permet de considérer que la composante de $\vec{J}$ suivant Oy, soit J_y, est nulle. De plus, si la vitesse $\overline{v}_i$ n'était pas nulle sur la paroi, la concentration de la particule i augmenterait

sans cesse, et la force électromotrice de concentration correspondante augmenterait également. A l'équilibre, sur les parois de la cellule perpendiculaires à l'axe Oy, n_i étant toujours positif, chaque vitesse $\overline{v}_i$ est donc nulle, $\overline{v}_i = 0$. Il en résulte que cette relation est valable partout.

6. Dans l'interprétation basée sur l'équation de transfert de Boltzmann ([1]), nous avons établi que, dans le cas d'un soluté dissocié en deux ions, n et p, avec $\overline{v}_i = 0$:

$$\mathcal{E} = \frac{k\mathrm{T}}{\mathrm{Q}} \frac{\partial \mathrm{L} n_p}{\partial y} + \mathrm{EB}\mu_p\Gamma_p = -\frac{k\mathrm{T}}{\mathrm{Q}} \frac{\partial \mathrm{L} n_n}{\partial y} - \mathrm{EB}\mu_n\Gamma_n,$$

E et $\mathcal{E}$ étant indépendants de y (§ 4 ci-dessus), $\partial \mathrm{L}n/\partial y$ l'est également et n varie exponentiellement avec y, comme nous l'avons déduit, dans le cadre de notre interprétation, du fait qu'en chaque point $n_p \simeq n_n$.

(*) Séance du 15 juillet 1970.

([1]) J. PAGÈS-NELSON, *Ann. Phys.*, 4, 1969 (à paraître).
([2]) H. ROITI, *Atti delia reale Accad. dei Lincei*, 3, XII, 1882, p. 397; *J. Phys.*, 2, 1883, p. 514.
([3]) H. BAGARD, *Comptes rendus*, 122, 1896, p. 77 et 128, 1899, p. 91; *J. Phys.*, 3, n° 5, 1896, p. 499 et 3, n° 7, 1898, p. 426; *L'éclairage électrique*, 5, n° 15, 1898, p. 98.
([4]) J. EULER, *Elektrotech. Z.*, B, 12, n° 22, 1960, p. 537.
([5]) A. M. EVSEEV, *Zh. Fiz. khim. S. S. S. R.*, 36, n° 7, 1962, p. 1610.
([6]) D. LAFORGUE-KANTZER, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 840; *Electrochimica Acta*, 6, n° 10, 1965, p. 585.
([7]) E. MULLER, *D. E. S.*, Lyon, 1966.
([8]) L. LECLERCQ, *D. E. A.*, Reims, 1966.
([9]) A. OLIVIER, *D. E. S.*, Reims, 1967; A. OLIVIER, C. NICOLLIN et D. LAFORGUE-KANTZER, *Ann. Univ. Reims et A. R. E. S.*, 6, 1968, p. 14; A. OLIVIER et C. NICOLLIN, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 733.
([10]) P. MERGAULT et J. PAGÈS-NELSON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4656.
([11]) P. MERGAULT et J. PAGÈS-NELSON, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 12; J. PAGÈS-NELSON, *Thèse*, Paris, 1969.

(*Laboratoire de Physique générale,*
Faculté des Sciences de Paris,
Tour 12,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.)

SPECTROCHIMIE. — *Spectres d'absorption et d'émission d'un nouveau radical : le monochlorure de vanadium.* Note (*) de MM. **Diodoro Iacocca, André Chatalic, Pascal Deschamps** et **Guy Pannetier**, transmise par M. Paul Laffitte.

La photodissociation de VCl_4 conduit au spectre d'une nouvelle espèce, le monochlorure de vanadium. Les groupes de bandes observées apparaissent en émission lorsque les molécules de tétrachlorure sont bombardées par de l'hélium activé par décharge haute fréquence.

Les spectres des monochlorures des éléments de transition de la première période sont tous connus, sauf celui de VCl. Aucun spectre n'a encore été attribué aux radicaux monohalogénés du groupe VB et nous commençons leur étude par celle du monochlorure de vanadium.

Spectre d'absorption. — Il est obtenu par la technique de photolyse par éclair. Notre appareillage est de conception classique; il est décrit dans une publication antérieure ([1]). Nous photolysons approximativement 2.10^{-3} Torr de tétrachlorure de vanadium dilué 1000 fois par de l'hélium; l'éclair photolytique dissipe 1800 J, les clichés sont pris sur plaques « Kodak » 103-0 au moyen d'un spectrographe à prisme de quartz ayant une dispersion inverse de 10 Å/mm à 3 700 Å.

Le spectre contient de nombreuses raies atomiques du vanadium et trois groupes de bandes: 3 490-3 580 Å, 3 650-3 730 Å et 3 740-3 800 Å. Ces derniers évoluent de façon analogue dans le temps, la concentration des radicaux étant maximale 30 µs après le début de l'éclair photolytique et nulle au bout de 300 µs. Chaque groupe semble contenir de nombreuses bandes; il n'est guère possible de fixer les dégradés ni de localiser leurs têtes, à cause de la faible dispersion de notre spectrographe.

Spectre d'émission. — Il est obtenu par bombardement des vapeurs du tétrachlorure par de l'hélium activé par décharge haute fréquence; il est photographié à l'aide d'un spectrographe à réseaux croisés (REOSC), ayant une dispersion inverse de 1,6 Å/mm à 3 700 Å dans le septième ordre et voisine de 1 Å/mm dans le huitième ordre. Nous observons les mêmes groupes de bandes qu'en absorption et la résolution permet de séparer de nombreuses têtes dans chacun des groupes.

Attribution des groupes de bandes a VCl. — Malgré l'absence de déplacements isotopiques dus au chlore, nous pensons néanmoins que ces groupes de bandes sont dus à VCl :

— si le tétrachlorure de vanadium à photodissocier n'est pas convenablement purifié, les bandes du système vert de VO apparaissent avec

une grande intensité, sans doute par suite de la présence de $VOCl_3$ dans le produit commercial. Par contre, si le produit est distillé plusieurs fois sous vide, les bandes de VO sont complètement éliminées et les groupes de bandes dans l'ultraviolet sont considérablement renforcés. La photo-

TABLEAU.

Têtes de bandes de V Cl.

Système A_1 (V).

v', v''.	λ (Å).	ν (cm^{-1}).
0,0 P	3 796,9	26 329,2
0,0 Q	3 795,5	26 339,7
1,1 P	3 794,0	26 349,9
1,1 Q	3 792,5	26 360,5
2,2 P	3 790,9	26 371,5
2,2 Q	3 789,6	26 380,1
3,3 Q	3 786,7	26 400,7
4,4 Q	3 783,6	26 422,4
5,5 Q	3 780,7	26 442,6

Système A_2 (V).

v', v''.	λ (Å).	ν (cm^{-1}).
0,0 P	3 790,4	26 374,6
0,0 Q	3 788,9	26 385,7
1,1 Q	3 785,8	26 406,9
2,2 Q	3 782,9	26 426,6
3,3 Q	3 780,1	26 446,8
4,4 Q	3 776,6	26 471,0

Système A_3 (V).

v', v''.	λ (Å).	ν (cm^{-1}).
0,0 P	3 783,9	26 419,7
0,0 Q	3 782,7	26 428,6
1,1 Q	3 779,2	26 449,9
2,2 Q	3 776,6	26 471,0

Système B (V).

v', v''.	λ (Å).	ν (cm^{-1}).
0,0 P	3 776,5	26 472,2
0,0 Q	3 774,6	26 485,3
1,1 Q	3 771,9	26 503,7
2,2 Q	3 769,6	26 520,8
3,3 Q	3 767,1	26 537,9

Système C (V).

v', v''.	λ (Å).	ν (cm^{-1}).
	3 765,1	26 552,2
	3 763,9	26 560,6
	3 762,6	26 569,8
	3 759,8	26 589,6
	3 756,3	26 614,4
	3 754,5	26 627,1
	3 753,8	26 632,1

Système D (V).

v', v''.	λ (Å).	ν (cm^{-1}).
0,0 Q	3 750,6	26 654,8
	3 748,7	26 668,1
0,0 Q	3 746,9	26 681,2
	3 744,3	26 699,9
0,0 Q	3 743,1	26 708,2
1,1 Q	3 742,4	26 713,3

Système E (R).

v', v''.	λ (Å).	ν (cm^{-1}).
	3 711,1	26 938,5
	3 709,1	26 953,1
	3 708,8	26 955,2
	3 705,2	26 981,4
	3 704,2	26 988,7
	3 693,4	27 067,6
	3 687,8	27 108,7
	3 685,9	27 122,7
	3 680,5	27 162,5
	3 678,9	27 173,6
	3 678,1	27 180,2
	3 676,4	27 192,8

Système F (R).

v', v''.	λ (Å).	ν (cm^{-1}).
	3 565,7	28 036,9
	3 561,9	28 066,9
	3 560,8	28 075,6
	3 558,6	28 092,9
	3 557,9	28 098,4
	3 550,9	28 153,8
	3 550,6	28 156,2
	3 549,3	28 166,5
	3 548,9	28 169,7
	3 534,2	28 286,8
	3 531,5	28 308,5
	3 527,6	28 339,8
	3 526,1	28 351,8
	3 523,6	28 371,9
	3 523,2	28 375,2
	3 522,8	28 378,4
	3 522,4	28 381,6

Système G (V).

v', v''.	λ (Å).	ν (cm^{-1}).
	3 576,5	27 952,3
	3 569,1	28 010,3
	3 530,5	28 316,5
	3 530,2	28 318,9
	3 519,4	28 405,8
	3 517,9	28 417,9
	3 510,1	28 481,1
	3 509,4	28 485,9
	3 493,6	28 615,6
	3 491,6	28 631,9
	3 491,4	28 633,6
	3 489,9	28 645,9

dissociation du mélange $VCl_4 + O_2$ conduit à des bandes intenses d'absorption de VO, au détriment des bandes dans l'ultraviolet. Ces dernières ne sont donc pas dues à un radical contenant de l'oxygène :

— la photolyse par éclair de $VOCl_3$ conduit à des bandes de VO et aux mêmes bandes dans l'ultraviolet avec peu d'intensité ;

— le spectre d'absorption de VCl_2 pris à 900°C est un continuum débutant à 3 700 Å et s'étendant vers les courtes longueurs d'onde ;

à 1200°C, le continuum se poursuit jusqu'à l'infrarouge ([2]). Le seul spectre d'absorption continu observé au cours de la photolyse par éclair est celui de VCl_4 disparaissant 4 μs après le début de l'éclair photolytique. VCl_2 ne saurait être responsable de ces groupes de bandes;

— nous photographions des groupes de bandes très complexes dans le même domaine spectral que ceux de TiCl et TiBr, dans les mêmes conditions expérimentales ([3]).

Analyses vibrationnelles. — Les spectres des monohalogénures des éléments de transition présentent généralement deux caractéristiques : le grand nombre de systèmes dans chaque spectre d'une part, l'apparition très fréquente des transitions $\Pi - \Sigma$ de haute multiplicité d'autre part. Dans le cas de VCl, la plupart des bandes appartiennent à des séquences $\Delta v = 0$ puisque nous n'observons pas de déplacements isotopiques dus au chlore; ω'_e et ω''_e sont donc voisins et les têtes des bandes très proches les unes des autres. La multiplicité ne peut être qu'impaire : 3 ou 5 si la molécule est formée à partir des atomes dans leur état normal, et chaque bande doit contenir de nombreuses branches.

Tout ceci explique la complexité du spectre; les analyses vibrationnelles sont par conséquent difficiles et nous ne procédons qu'à celles du groupe 3 740-3 800 Å, qui contient quatre systèmes de bandes dégradées vers le violet et possédant deux têtes ou plus (tableau). Dans le système A, nous distinguons nettement trois sous-systèmes; les têtes les plus intenses à 26 339,7, 26 385,7 et 26 428,6 cm^{-1} sont séparées par un intervalle de 46 cm^{-1} environ et nous les choisissons comme têtes (0,0) Q.

Dans le système B, nous suivons une séquence très nette jusqu'à la bande (3,3). Le système D est particulièrement intense. Il pourrait s'agir des trois composants d'un triplet avec les têtes (0,0) Q situées à 26 654,8, 26 681,2 et 26 708,2 cm^{-1}. Dans les trois autres groupes, nous repérons de nombreuses bandes dégradées vers le rouge ou vers le violet, que nous ne pouvons malheureusement classer de façon satisfaisante et dont nous dressons seulement la liste des têtes les plus intenses.

Conclusion. — La structure électronique des monoxydes et des monohalogénures des éléments de transition de la quatrième période est prévue par Jorgensen ([4]); dans le cas de VCl, les configurations électroniques de basse énergie sont $\sigma^2\delta^2$ à laquelle correspond un état $^3\Sigma$ ou $\sigma\delta^2\pi$ à laquelle sont associés les états $^5\Pi$ et $^3\Pi$. De telles configurations ont été confirmées par des calculs théoriques pour un certain nombre de molécules contenant un élément de transition, par exemple dans le cas de VO ([5]).

Les analyses montrent que les systèmes observés font appel à des états triplets plutôt qu'à des états quintuplets. Ils doivent donc être du type $^3\Pi - {}^3\Sigma$, $^3\Sigma - {}^3\Pi$ ou $^3\Delta - {}^3\Pi$. Des transitions à partir de l'un ou de l'autre des états $^3\Sigma$ ou $^3\Pi$ peuvent être observées en absorption puisqu'ils

ont des énergies voisines, mais il n'est pas possible de déterminer lequel des deux est l'état fondamental de la molécule.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

([1]) A. Chatalic, P. Deschamps et G. Pannetier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 948.

([2]) C. W. de Kock et D. M. Gruen, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 4387.

([3]) A. Chatalic, P. Deschamps et G. Pannetier, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1111.

([4]) C. K. Jorgensen, *Mol. Phys.*, 7, 1963-1964, p. 417.

([5]) K. D. Carlson et C. Moser, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 3259.

(Laboratoire de Cinétique chimique de la Faculté des Sciences de Paris, E. R. A. au C. N. R. S. nº 24, *1, rue Guy-de-la-Brosse, 75-Paris, 5e.)*

CRISTALLOCHIMIE. — *Le système binaire eau-acétate de thallium. Diagramme des équilibres liquide-solide. Étude radiocristallographique du sel anhydre.* Note (*) de Mmes Claude Caranoni, Marie-José Boinon, MM. Roland Favier, Lucien Capella et Aymond Tranquard, présentée par M. Jean Wyart.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système binaire eau-acétate thalleux est entièrement tracé. Aucun hydrate ne se manifeste. Le point de fusion du sel anhydre se situe à 129,1°C. Une variété allotropique correspondant à des cristaux liquides apparaît au cours du refroidissement du sel fondu. L'acétate thalleux cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace C *c* ou C 2/*c*; 8 molécules par maille.

$a = 12{,}40$ Å; $b = 11{,}99$ Å; $c = 5{,}30$ Å; $\beta = 94°$.

Le système binaire eau-acétate de thallium n'a fait jusqu'à présent l'objet d'aucune étude. Il en est de même du sel anhydre en ce qui concerne ses données et propriétés cristallographiques.

Le produit utilisé dans ce travail a été préparé par une méthode déjà décrite ([1]) consistant essentiellement à attaquer un métal titrant 99,999 % en thallium par de l'acide acétique « R. P. » en présence d'eau oxygénée « R. P. ». Une cristallisation isotherme très lente (plusieurs semaines) à partir d'une solution aqueuse légèrement acétique, obtenue en contrôlant la vitesse d'évaporation du solvant, fournit des monocristaux satisfaisants pour l'étude aux rayons X.

Tableau I.

t (°C).	Phase solide.	$TlCH_3CO_2$ (%).	t (°C).	Phase solide.	$TlCH_3CO_2$ (%).
—20	Glace	65,0	10	$TlCH_3CO_2$	74,3
—15	»	55,8	20	»	77,4
—10	»	46,2	30	»	80,0
— 5	»	29,7	40	»	82,9
—20	$TlCH_3CO_2$	65,5	50	»	85,3
—15	»	67,2	60	»	87,8
—10	»	68,7	80	»	92,3
0	»	71,9	90	»	94,1

Les résultats des mesures de solubilité dans l'eau de l'acétate de thallium sont rassemblés dans le tableau I. Ils sont exprimés en pourcentages pondéraux (poids de $TlCH_3CO_2$ dans 100 g de solution). Les dosages de la solution saturée sont effectués par une méthode dérivée de celle de Zintl et Rienacker ([2]) où l'on oxyde Tl (I) en Tl (III) par une solution de $KBrO_3$ en milieu HCl 3 N.

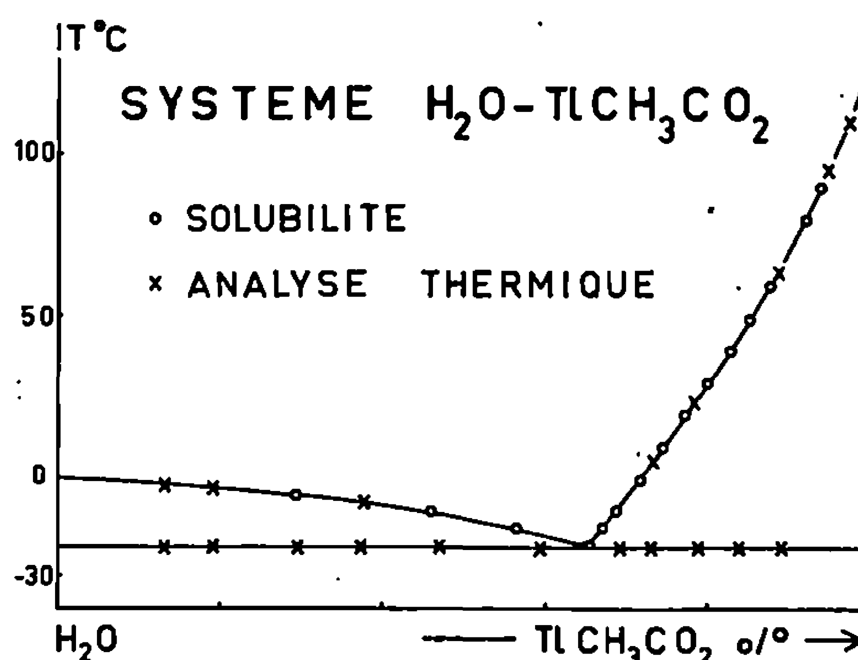
Des mesures d'analyse thermique sous agitation, réalisées avec un appareil précédemment mis au point ([3]) complètent l'étude du système

binaire dont le diagramme des équilibres liquide-solide est présenté sur la figure.

Il s'agit d'un système simple à eutectique, sans miscibilité à l'état solide. Aucun hydrate ne se manifeste.

L'eutectique a pour coordonnées : 65,2 % $TlCH_3CO_2$; — 20,9°C.

La température de fusion d'un produit soigneusement desséché par étuvage sous vide élevé se situe à 129,1°C. Le refroidissement du sel fondu s'effectue jusque vers 113°C sans que les cristaux du solide apparaissent. A 113°C, un palier traduit un équilibre métastable et correspond à l'apparition d'une variété allotropique du sel présentant les caractéristiques optiques et mécaniques des cristaux liquides. L'ensemencement par des



cristaux d'acétate thalleux provoque l'interruption immédiate du palier métastable et son remplacement par le palier stable à 129,1°C. En l'absence d'ensemencement, la cristallisation s'effectue spontanément à partir de l'espèce métastable lorsque la température descend vers 105°C et se traduit par une importante recalescence aboutissant au palier à 129,1°C. Ce phénomène n'est pas sans analogie avec ce que l'on observe pour le carbonate thalleux ([4]).

L'acétate thalleux cristallise sous forme d'écailles translucides et incolores. Suivant le système d'axes choisi et mentionné plus bas, le développement de l'écaille correspond au pinacoïde (100), le clivage des cristaux suivant ce plan étant aisé.

L'étude radiocristallographique réalisée à partir de diagrammes de Laue, de cristal tournant et de clichés de précession des plans réciproques $(0kl)$, $(1kl)$, $(2kl)$ et $(h0l)$ conduit à la détermination du système monoclinique, des différents paramètres et des conditions de réflexion qui sont les suivantes :

$$hkl : h + k = 2n; \quad h0l : (h = 2n), \; l = 2n; \quad 0k0 : (k = 2n).$$

Les réflexions observées déterminent donc le groupe spatial C *c* ou C 2/*c*.

TABLEAU II. — CH_3CO_2Tl.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	$h\ k\ l.$	$\frac{I}{I_0}$	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	$h\ k\ l.$	$\frac{I}{I_0}$
8,66....	8,62	1 1 0	60	1,950...	1,954	3 5 $\bar{1}$	9
6,20....	6,19	2 0 0	4	1,943...	1,945	4 0 2	10
4,61....	4,60	1 1 $\bar{1}$	10	1,915...	1,918	2 4 $\bar{2}$ 5 3 1	6
4,42....	4,42	1 1 1	30	1,906...	1,908	3 5 1	6
3,96....	3,96	0 2 1	5	1,900...	1,900	3 3 2	7
3,90....	3,90	3 1 0	18	1,865...	1,870 1,862	0 6 1 6 2 $\bar{1}$ 2 4 2	15
3,81....	3,80	1 3 0	20	1,853...	1,850	5 1 $\bar{2}$	4
3,42....	3,42	2 2 $\bar{1}$	70	1,803...	1,803	2 6 $\bar{1}$	9
3,26....	3,26 3,24	2 2 1 3 1 $\bar{1}$	100	1,790...	1,792	6 2 1	20
3,123...	3,121	1 3 $\bar{1}$	10	1,777...	1,778	2 6 1	12
3,093...	3,093	4 0 0	35	1,746...	1,748 1,747 1,744	7 1 0 1 5 2 1 1 $\bar{3}$	3
3,055...	3,057 3,047	1 3 1 3 1 1	20	1,720...	1,722	5 5 0	2
2,999...	2,999	0 4 0	45	1,712...	1,711 1,710	1 1 3 4 4 $\bar{2}$	10
2,870...	2,870	3 3 0	6	1,691...	1,695 1,692	5 3 $\bar{2}$ 0 2 3	9
2,642...	2,645	0 0 2	25	1,683...	1,683	6 0 $\bar{2}$	2
2,569...	2,572 2,564	3 3 $\bar{1}$ 1 1 $\bar{2}$	20	1,656...	1,660	2 2 $\bar{3}$ 3 5 $\bar{2}$	8
2,502...	2,510 2,496	2 0 $\bar{2}$ 1 1 2	12	1,641...	1,643	3 1 $\bar{3}$	4
2,474...	2,474	3 3 1	10	1,632...	1,632	4 4 2	7
2,424...	2,424	5 1 0	9	1,624...	1,627 1,621	7 1 1 1 7 $\bar{1}$	7
2,356...	2,359 2,356	2 0 2 1 5 0	8	1,614...	1,616 1,613	7 3 0 1 3 $\bar{3}$ 1 7 1	4
2,258...	2,263 2,258	5 1 $\bar{1}$ 3 1 $\bar{2}$	8	1,607...	1,605	3 5 2 2 2 3	6
2,192...	2,193	1 3 $\bar{2}$	9	1,601...	1,602	5 3 2	9
2,150...	2,153 2,150 2,148	4 4 0 1 3 2 5 1 1	35	1,574...	1,574	6 0 2	3
2,128...	2,126	3 1 2	10	1,570...	1,569	3 1 3	2
2,102...	2,104	5 3 0	10	1,544...	1,546	8 0 0	3
2,082...	2,082	4 0 $\bar{2}$	6	1,536...	1,536	3 3 $\bar{3}$	1
2,073...	2,074	3 5 0	12				
2,063...	2,062	6 0 0	4				
1,992...	1,995 1,993	5 3 $\bar{1}$ 3 3 $\bar{2}$	4				
1,980...	1,984	0 4 2	20				

Le test piézoélectrique effectué en exerçant la contrainte parallèlement au plan de symétrie est négatif. Il en résulte une plus grande présomption pour le groupe d'espace C $2/c$.

Les paramètres calculés à partir des diagrammes réalisés sur monocristaux ont été affinés à l'aide du spectre de poudres et les valeurs retenues finalement sont celles données ci-dessous :

$a = 12{,}40 \pm 0{,}01$ Å, $b = 11{,}99 \pm 0{,}01$ Å, $c = 5{,}30 \pm 0{,}01$ Å, $\beta = 94^\circ \pm 10'$.

Le diagramme de poudres a été réalisé au diffractomètre avec le rayonnement du cuivre. Le réglage du diffractomètre a été vérifié auparavant par passage de la plaque-étalon au silicium. Pour mesurer les intensités, un soin particulier a été apporté à la préparation des poudres afin d'éviter une orientation préférentielle des cristallites. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

La densité mesurée est 4,2 pour Z = 8 molécules par maille, la densité calculée est 4,45.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) A. Tranquard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2578.
(2) E. Zintl et G. Rienacker, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 153, 1926, p. 276.
(3) A. Tranquard, G. Coffy et M. J. Boinon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 83.
(4) A. Tranquard, C. Lacassagne, M. J. Boinon, L. Capella et R. Cohen-Adad, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1111.

(*Laboratoire de Physicochimie minérale,*
associé au C. N. R. S,
Faculté des Sciences de Lyon,
69-Villeurbanne, Rhône,
et *Laboratoire des Mécanismes*
de la Croissance cristalline,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences
de Marseille Saint-Jérôme,
Traverse de la Barasse,
13-Marseille, 13e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Répartition des types cristallins dans la série des bromosulfures des éléments des terres rares.* Note (*) de M. **Christian Dagron** et Mlle **Françoise Thevet**, présentée par M. Georges Chaudron.

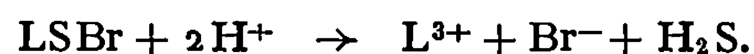
Trois types cristallins ont été mis en évidence : orthorhombique de groupe spatial P*cab* (type CeSI) pour La SBr, Ce SBr et Ps SBr (α), monoclinique $P2_1/b$ (type NdSBr) de Pr SBr (β) à Tb SBr, orthorhombique P*mnm* (type Fe OCl) de Dy SBr à Lu SBr et pour Y SBr. Les dimensions de chaque maille ont été calculées.

Le mode de préparation déjà publié pour LaSBr et CeSBr [1] a été utilisé pour obtenir les différents bromosulfures LSBr et YSBr par union directe des éléments. Les formes cristallines de basse température ont été recherchées en maintenant les composés aux environs de 500°C pendant plusieurs semaines. C'est de cette manière que nous avons mis en évidence une seconde forme cristalline α de PrSBr.

Une recristallisation dans le bromure de lanthanide correspondant donne naissance aux formes de haute température. On obtient le même résultat en réalisant la fusion vers 1100 ou 1200°C, puis la solidification rapide du bromosulfure fondu, soit seul (ErSBr), soit mélangé à un excès du bromure correspondant pour éviter une éventuelle décomposition à haute température (YbSBr).

Tous ces produits sont bien cristallisés, et souvent sous forme de monocristaux de grandes dimensions. Ils sont très sensibles à l'humidité atmosphérique et doivent être manipulés et conservés dans de l'azote sec.

Pour analyser ces bromosulfures, nous utilisons l'action d'eau acidulée par H_2SO_4 :



$$LSBr + 2H^+ \rightarrow L^{3+} + Br^- + H_2S.$$

L'hydrogène sulfuré dégagé est déplacé par un courant d'argon et recueilli dans une solution iodo-iodurée dont on évalue l'excès d'iode au moyen d'une solution titrée de thiosulfate de sodium. La solution résiduelle est divisée en deux parties égales. Sur l'une, on dose l'ion L^{3+} par complexométrie avec le sel sodique de l'acide éthylène-diamino-tétraacétique à pH 5,5 en présence de xylénol orange. Sur l'autre partie, l'ion Br^- est évaluée potentiométriquement avec une solution titrée de nitrate d'argent.

Le tableau ci-contre résume les données concernant les mailles des différents types cristallins.

La structure orthorhombique des bromosulfures les plus légers est de type CeSI et a été étudiée sur un monocristal de ce composé [2].

On remarque un dimorphisme pour PrSBr.

L'étude de la structure de la forme monoclinique est en voie d'achèvement sur un monocristal de NdSBr [3]. Ces deux structures présentent une grande parenté. Elles résultent de la superposition de groupements analogues

Paramètres des composés LSBr.

	Couleur.	*a* (Å).	*b* (Å).	*c* (Å).	γ°.	V (Å³).	d_{calc} (g/cm³).
	Orthorhombique; Groupe spatial P *cab*, type CeSI; Z = 8.						
LaSBr......	Blanc grisâtre	7,19	13,99	7,02		706	4,72
CeSBr......	Jaune vert	7,12	13,82	6,94		683	4,90
PrSBr (α)...	Vert	7,08	13,73	6,90		671	5,01
	Monoclinique; Groupe spatial P $2_1/b$, type NdSBr; Z = 12.						
PrSBr (β)...	Vert	20,94	6,93	7,09	99°18′	1015	4,96
NdBSr......	Mauve	20,82	6,91	7,05	99°16′	1001	5,10
SmSBr.....	Jaune d'or	20,58	6,86	7,01	99°19′	977	5,35
GdSBr......	Blanchâtre	20,39	6,81	6,96	99°14′	954	5,62
TbSBr......	Beige	20,25	6,77	6,98	99°20′	932	5,79
	Orthorhombique; Groupe spatial P *mnm*, type FeOCl; Z = 2.						
DySBr......	Crème	5,35	8,08	4,02		174	5,24
HoSBr......	Blanc jaunâtre	5,34	8,09	4,03		174	5,28
ErSBr......	Rose	5,32	8,08	4,01		172	5,39
YbSBe.....	Jaune vif	5,27	8,07	3,97		169	5,60
LuSBr......	Blanchâtre	5,27	8,07	3,95		168	5,67
YSBr.......	Blanc	5,35	8,09	4,06		176	3,79

d'atomes, répétés deux fois dans la maille orthorhombique type CeSI et trois fois dans la maille monoclinique type NdSBr. Elles peuvent être considérées toutes les deux comme des déformations d'une maille de type PbFCl. Nous avions d'ailleurs déjà observé ce dernier type pour une série étendue de fluorosulfures allant de LaSF à ErSF et pour YSF [4].

Les chlorosulfures LSCl, actuellement à l'étude, présentent pour les éléments lourds des lanthanides une série de composés de type cristallin identique à celui des bromosulfures orthorhombique correspondants. Un monocristal de ErSCl a permis de montrer [5] que le type cristallin commun à ces deux séries est celui de FeOCl.

Ces trois types structuraux sont caractérisés par l'alternance de doubles couches de brome et de feuillets $(LS)_n$. Ces feuillets sont constitués d'un réseau de tétraèdres L_4S déformés ayant une symétrie approximativement quadratique.

(*) Séance du 31 août 1970.

(1) C. Dagron, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1575.
(2) J. Étienne, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 92, 1969, p. 134.
(3) N. Savigny et P. Laruelle (à paraître).
(4) C. Dagron et F. Thevet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1867.
(5) G. Sfez et coll. (à paraître).

(Laboratoire de Chimie minérale, Équipe associée au C. N. R. S., Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une famille de composés usuellement appelés « variété β des sulfures de terres rares ».* Note (*) de MM. **Pierre Besançon, Daniel Carré,** Mlle **Micheline Guittard** et M. **Jean Flahaut** (1), présentée par M. Georges Chaudron.

Les espèces anciennement décrites sous la formule L_2S_3, et dont la formule cristallographique est $L_{10}S_{14}O$, comprennent également des solutions solides $L_{10}S_{14}O_xS_{1-x}$. Dans le cas du lanthane, du cérium et du praséodyme, x peut atteindre une valeur petite, sans doute voisine de zéro. Les oxyséléniures $L_{10}Se_{14}O$ sont décrits ici pour la première fois (L = La, Ce, Pr). La solution solide $L_{10}Se_{14}O_xSe_{1-x}$ existe, mais avec le lantane seulement.

Des travaux précédents sur les composés appelés « variété β des sulfures de terres rares » ressortent les faits suivants :

a. D'après Picon et coll. (2) la décomposition d'un polysulfure L_2S_4 sous vide entre 1000 et 1300° environ conduit à un sulfure L_2S_3 de type β (L = La à Nd). En deçà de 1000° apparaît la variété $L_2S_3\,\alpha$ orthorhombique, au-delà de 1300° la variété $L_2S_3\gamma$ cubique de type Th_3P_4.

b. D'après Besançon (3), les préparations où les éléments sont introduits en quantités intermédiaires entre les compositions Pr_2S_3 et Pr_5S_7 mettent en évidence un domaine d'homogénéité de type β qui se manifeste par une variation régulière des paramètres. Toutefois, ces composés ont été obtenus selon une méthode qui n'exclut pas l'interférence parasite de petites quantités d'oxygène.

c. Un monocristal de sulfure de praséodyme β a permis d'établir que la maille est quadratique, de groupe $I\,4_1/acd$, de dimension approximative $15\times15\times20$ Å. Sa structure (4) révèle qu'il faut envisager la présence d'oxygène dans le réseau et que la maille contient huit masses formulaires $Pr_{10}S_{14}O$.

Seule la voie cristallographique avait ainsi permis de prouver l'existence d'oxygène dans les composés de type β. Il restait à démontrer chimiquement la réalité de la composition $L_{10}S_{14}O$ et à examiner si les sulfures L_2S_3 peuvent exister sous la forme β en l'absence d'oxygène. Nous avons dans ce but approfondi l'étude de la solution solide signalée en (*b*) à propos du praséodyme, en prenant les précautions nécessaires pour éviter l'apport parasite d'oxygène au cours des manipulations.

Étude des composés $L_{10}S_{14}O$ et $L_{10}Se_{14}O$. — Nous avons pu préparer régulièrement les oxysulfures β de formule $L_{10}S_{14}O$ des terres rares suivantes : La, Ce, Pr, Nd, Sm, en mettant en présence l'oxyde et le sulfure en proportions stœchiométriques. Le gadolinium ne donne pas de combinaisons de ce type. Les expériences ont été conduites sous vide à des

températures variant selon la terre rare entre 800 et 1300°. Par exemple, dans le cas du néodyme, selon que l'on ajoute ou non de l'oxyde au sulfure, on observe les résultats suivants :

T	1 200°	1 400°	→
Nd_2S_3	α	γ	γ
$Nd_{10}S_{14}O$	β	β	γ

Les compositions plus riches en oxyde font apparaître l'oxysulfure L_2O_2S.

Nous attribuons à ces composés les paramètres suivants :

	a (Å).	c (Å).	$\frac{c}{a}$.
$La_{10}S_{14}O$	15,37	20,32	1,328
$Ce_{10}S_{14}O$	15,19	20,15	1,326
$Pr_{10}S_{14}O$	15,10	20,02	1,325
$Nd_{10}S_{14}O$	15,00	19,89	1,325
$Sm_{10}S_{14}O$	14,93	19,79	1,326

Nous avons examiné la stabilité de ces corps sous vide à haute température. Tous perdent leur oxygène et se transforment en un sulfure γ dont la densité correspond à la composition L_6S_7. La température de décomposition décroît du lanthane au samarium. En voici une estimation :

La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.
1600-1700°	1500-1600°	1500°	1400°	1000°

Nous avons également préparé selon la même méthode les oxyséléniures $L_{10}Se_{14}O\beta$ de La, Ce et Pr. L'existence de composés du type β n'avait pas encore été observée chez les séléniures. Ils sont moins stables : $La_{10}Se_{14}O$ se décompose à partir de 1000°. Par contre, nous n'avons pu obtenir d'oxytellurures β. Les oxyséléniures présentent les paramètres suivants :

	a (Å).	c (Å).	$\frac{c}{a}$.
$La_{10}Se_{14}O$	15,88	20,97	1,321
$Ce_{10}Se_{14}O$	15,72	20,79	1,322
$Pr_{10}Se_{14}O$	15,00	19,89	1,325

Étude des solutions solides de type β. — Nous les avons obtenues régulièrement en faisant réagir le sulfure ou le séléniure γ de la terre rare avec son oxyde en proportions adéquates. Ainsi les compositions peuvent-elles s'écrire $L_{10}X_{14}O_xX_{1-x}$ (X = S, Se). Ces solutions solides sont attestées par des variations de paramètres. Ceux-ci sont minimaux pour la composition $L_{10}S_{14}O$. Ils croissent de façon continue avec $1 - x$; leur écart

entre les compositions extrêmes peut atteindre 1/100. La variation du rapport c/a est peu sensible. Voici un certain nombre de valeurs observées :

		x.	a (Å).	c (Å).	$\frac{c}{a}$.
Composés soufrés.	*La*	0,75	15,39	20,34	1,322
		0,50	15,41	20,36	1,321
		0,25	15,50	20,41	1,316
		≈0	15,57	20,45	1,313
	Ce	≈0	15,34	20,33	1,325
	Pr	≈0	15,25	20,22	1,325
	Nd	0,50	15,04	19,94	1,326
Composé sélénié :	*La*	0,20	15,91	21,01	1,325

Lorsque x diminue, les variations de masse volumique sont assez réduites, car l'influence de l'accroissement du volume de la maille est en partie compensée par l'augmentation de la masse formulaire. Nous avons observé les résultats suivants dans le cas des composés soufrés du lanthane :

x.	d_{obs} (g/cm³).	d_{calc} (g/cm³).
Voisin de 0	4,99	5,01
0,5	5,06	5,05
1	5,15	5,12

Nous avons pu mettre en évidence ces domaines d'homogénéité avec les composés soufrés de La, Ce, Pr, Nd, ainsi qu'avec les composés séléniés du lanthane. Ils sont d'étendues inégales. Voici une estimation des limites inférieures de x observées pour les différentes terres rares :

Composés soufrés.	*La*	$0 \leq \inf(x) < 0,1$
	Ce	$0 \leq \inf(x) < 0,1$
	Pr	$0 \leq \inf(x) < 0,1$
	Nd	$0,2 \leq \inf(x) < 0,5$
Composé sélénié :	*La*	$0 < \inf(x) < 0,1$

Nous avons constaté qu'avec le lanthane, le cérium et le praséodyme, x peut atteindre une valeur voisine de 0. En effet, par chauffage à 1000° de sulfure γ de ces terres rares sans apport d'oxyde, soit dans une nacelle de graphite contenue dans une ampoule scellée, soit sous un courant de H_2S soigneusement desséché, nous avons pu observer le retour à la forme β. Les paramètres sont alors maximaux. Mais nous ne pouvons affirmer que nos préparations sont absolument exemptes d'oxygène et que la valeur $x = 0$ est réellement atteinte.

D'autre part, la température de décomposition thermique sous vide de ces corps décroît avec leur teneur en oxygène. Pour la transformation

en sulfure γ des extrémités pauvres en oxygène des solutions solides, nous avons observé les valeurs suivantes :

Composés soufrés :	*La*...	1250°	*Ce*...	1200°	*Pr*...	1050°	*Nd*...	800°
Composé sélénié :	*La*...	800°						

En conclusion, si la présence d'oxygène est bien établie dans les composés $L_{10}S_{14}O$ et les solutions solides qui en découlent par substitution de l'oxygène par le soufre, la question reste posée de savoir si cette substitution peut être totale. Dans ce cas la forme β serait une variété polymorphique des sulfures L_2S_3.

Nos expériences montrent que pour les trois premières terres rares la teneur en oxygène peut atteindre une valeur très faible, inférieure à 1/1000, mais la précision actuelle de nos déterminations ne nous permet pas d'affirmer que la forme β peut exister en l'absence totale d'oxygène.

De toutes façons, c'est avec la teneur maximale en oxygène, soit avec la formule $L_{10}S_{14}O$, que l'on rencontre dans la famille des terres rares les représentants les plus nombreux et les plus stables à haute température.

Nous étudions actuellement la structure cristalline d'un composé β de formule voisine de L_2S_3 afin d'élucider le mécanisme de la solution solide.

(*) Séance du 31 août 1970.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Marie-Claude Monnier.

(2) M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard et M. Patrie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 221.

(3) P. Besançon, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1130.

(4) D. Carré, P. Laruelle et P. Besançon, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 537.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Laboratoire de Physique,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du système ternaire graphite-brome-chlore.* Note (*) de MM. **Guy Furdin**, **Bernard Bach** et **Albert Hérold**, présentée par M. Georges Champetier.

La vapeur émise par un mélange de chlore et de brome réagit à la température ambiante sur le graphite naturel en donnant des composés d'insertion du deuxième stade de formule générale $C_8Br_xCl_{1-x}$.

On a étudié la stabilité thermique de ces composés et l'influence de la composition du mélange d'halogènes sur l'indice x.

Nos recherches sur le système graphite-brome-chlore font suite à celles effectuées au laboratoire par G. Colin [1] et par B. Bach [2] sur les ternaires graphite-brome-iode et graphite-iode-chlore.

Nous avons choisi les trois variables indépendantes suivantes :

— le titre atomique en brome C_m du mélange d'halogènes libres;

— la température T_m de celui-ci;

— la température T_g du composé d'insertion.

Le système a été étudié par thermogravimétrie (détermination d'isobares : T_m constante $= 0°C$; T_g variable $> T_m$); par analyse chimique (détermination d'isothermes : $T_m = 0°C$; $T_g = 20°C$; C_m variable) ainsi que par dilatométrie et radiocristallographie (méthode de Debye-Scherrer).

Les difficultés liées à la forte pression de vapeur des mélanges chlore-brome ont été surmontées par mise au point du scellement par chauffage électrique des tubes en « pyrex » sous pression d'azote dans un caisson métallique et l'emploi d'un réacteur en acier inoxydable.

L'analyse exacte des mélanges chlore-brome a pu être réalisée par potentiométrie argentique après séparation des halogénures sur résine échangeuse d'anions selon la méthode préconisée par W. Rieman et S. Lindenbaum [3].

La figure représente deux courbes isothermes : l'une donne le nombre n d'atomes d'halogènes insérés pour 100 carbones; l'autre le titre atomique en brome C_g du mélange inséré, en fonction du titre C_m du mélange d'halogènes libres.

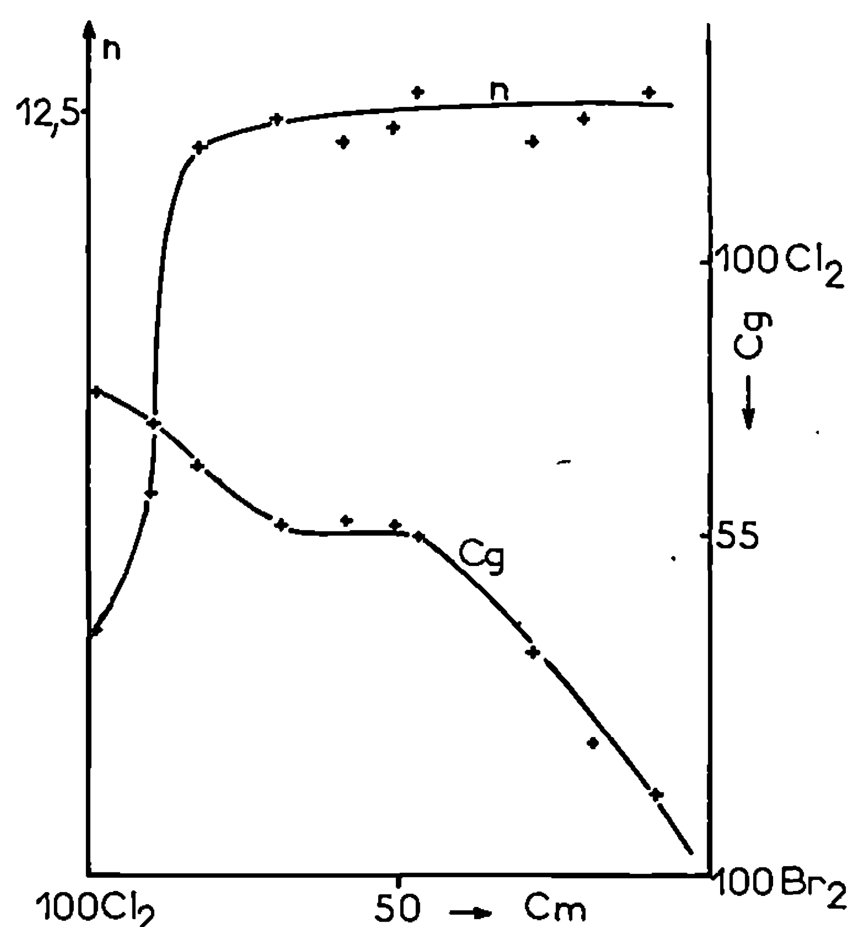
Le produit d'insertion le plus riche contient environ 12,5 halogènes pour 100 carbones et peut donc être formulée $C_8Br_xCl_{1-x}$.

Le titre atomique en brome C_g qui est d'ailleurs égal à l'indice x de la formule ne varie pas régulièrement en fonction de C_m : la composition représentée par la formule $C_8Br_{0,55}Cl_{0,45}$ présente une stabilité particulière. Les valeurs 0,45 et 0,55 des indices ont déjà été obtenues dans les deux autres systèmes ternaires graphite-halogènes, mais contrairement à ce que l'on observe pour ces derniers, c'est l'halogène le moins électronégatif qui est ici en excès. Elles semblent donc correspondre plutôt à un arrangement géométriquement stable des molécules qu'à une structure électronique

particulière. L'inversion observée est sans doute due au fait que le brome pur s'insère facilement dans nos conditions expérimentales alors que le chlore ne réagit pas.

Aux très faibles teneurs en brome du liquide, l'indice x tend à se maintenir à la valeur 0,33.

Les courbes isobares de sorption désorption montrent que la stabilité thermique des composés est plus grande que celle des binaires graphite-



Variation du nombre n d'halogènes insérés pour 100 carbones et du titre atomique en brome C_g du mélange inséré en fonction du titre atomique C_m du mélange d'halogènes libres.

brome. Elles mettent en évidence l'existence de « composés résiduels » contenant 4 à 5 % d'halogènes insérés.

Des études dilatométriques et radiocristallographiques montrent que les produits en C_8 appartiennent au deuxième stade. La distance interplanaire, variable avec x, vaut 6,85 Å pour un produit de formule $C_8Br_{0,55}Cl_{0,45}$.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) G. Colin et A. Hérold, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2294; *Thèse*, Nancy, 1962.

(2) B. Bach, et A. Hérold, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 681; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, p. 1978; *Thèse*, Nancy, 1968.

(3) W. Rieman et S. Lindenbaum, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 1840.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, associé au C. R. N. S. n° 26, Service de Chimie minérale appliquée, 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide pipéronylglyoxylique (méthylène dioxy-3.4 phényl-pyruvique). Étude de sa réactivité vis-à-vis de l'acétone.* Note (*) de M. **Georges Habib Labib**, présentée par M. Maurice Marie Janot.

L'acide pipéronylglyoxylique se condense équimoléculairement avec l'acétone à + 2° en milieu aqueux ou hydroéthanolique alcalin, l'acide α-alcool γ-cétonique formé se transforme sous l'influence de l'acide chlorhydrique dilué à la température ordinaire en acide naphtoïque-2 substitué.

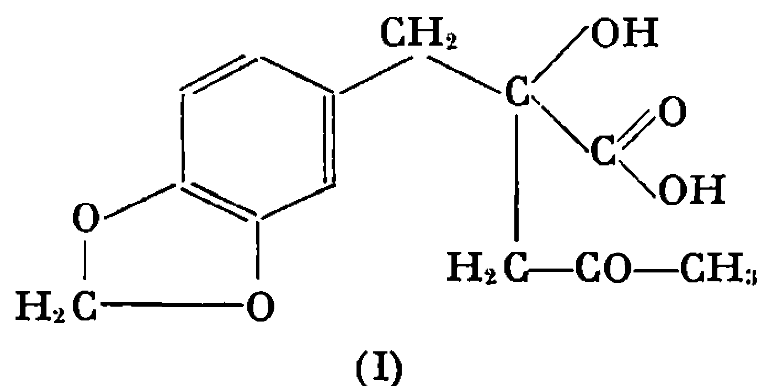
Comparativement à l'étude faite sur le comportement de l'acide pipéronylglyoxylique avec l'acétophénone [(1), (2)] nous avons examiné les conditions de réactivité de cet acide α-cétonique avec l'acétone et précisé la structure et les propriétés des corps obtenus.

1. L'acide pipéronylglyoxylique se condense équimoléculairement avec l'acétone en solution alcaline aqueuse ou hydroalcoolique, le milieu étant maintenu sept jours à + 2° sous une concentration en potasse libre de 1,5 %.

Le traitement de la solution réactionnelle par l'acide chlorhydrique dilué à 10 % donne un liquide laiteux qui est soumis à une extraction par l'éther après relargage par le sulfate d'ammonium. L'évaporation du solvant, préalablement desséché, abandonne un produit huileux, incristallisable. Rdt 50 %.

Ce composé ne donne en solution alcoolique aucune coloration avec le chlorure ferrique, il ne contient donc aucune trace d'acide α-cétonique de départ.

La détermination acidimétrique du poids moléculaire (266), l'analyse, les propriétés correspondent à la structure d'un acide α-alcool γ-cétonique (I) : pipéronyl-2 pentanone-4 hydroxy-2 oïque :



(I)

Comme les acides α-alcool γ-cétoniques antérieurement isolés (1) le composé (I) se décompose en milieu alcalin, lentement à froid, rapidement à chaud en régénérant l'acide α-cétonique et l'acétone.

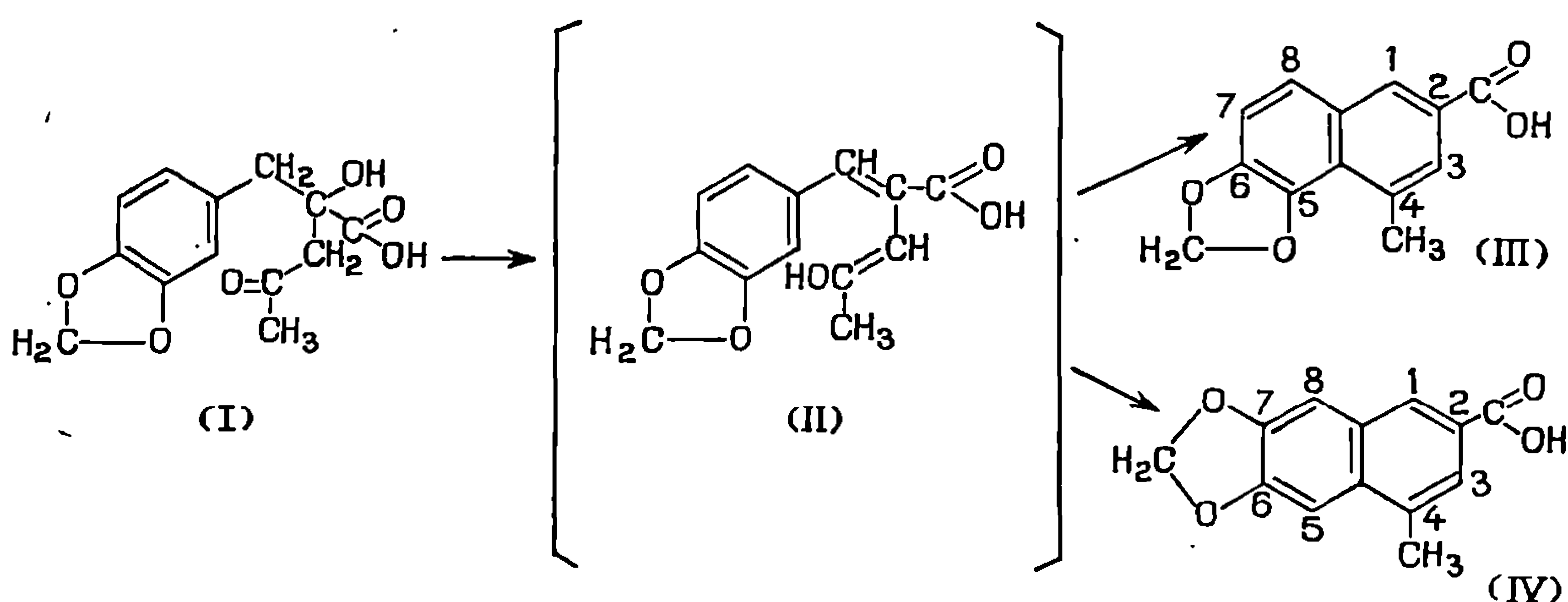
Semicarbazonze F 110° (crist. dans le benzène).

2. Maintenu 48 h à 20° en solution chlorydrique à 10 % l'acide α-alcool γ-cétonique (I) se transforme peu à peu en un composé solide insoluble, purifié par cristallisation dans l'éthanol dilué, F 257°.

Ce corps se comporte comme un acide faible, peu soluble à froid dans les solutions de carbonates monoalcalins, soluble dans les solutions d'hydroxydes. En milieu bicarbonaté il ne présente aucun pouvoir réducteur vis-à-vis d'une solution de permanganate de potassium. Il est peu soluble dans l'éther, soluble dans le chloroforme à chaud.

La détermination par acidimétrie du poids moléculaire (230), l'analyse centésimale correspondent à un composé différant de deux molécules d'eau de l'acide α-alcool γ-cétonique (I).

Nous retrouvons pour ce composé une analogie avec les propriétés de l'acide isolé après action déshydratante de l'acide chlorhydrique à chaud sur l'acide α-alcool γ-cétonique provenant de la condensation de l'acide pipéronylglyoxylique avec l'acétophénone ([2]). En particulier en solution



éthanolique le corps obtenu donne également en lumière ultraviolette une intense fluorescence bleue.

En présence de ces faits, il est proposé pour ce composé la structure d'un acide naphtoïque formé selon le processus suivant : sous l'action de l'acide chlorhydrique dilué à 20° l'acide α-alcool γ-cétonique (I) donne naissance à un acide éthylénique cétonique énolisable, c'est-à-dire au pipéronylidène-2 pentène-3 hydroxy-4 oïque (II) dont l'hydroxyle énolique réagit avec un hydrogène du noyau benzénique pour donner par cyclisation un dérivé naphtalénique pouvant présenter selon l'hydrogène protonisé la constitution (III) ou (IV) :

(III) méthyle-4 méthylène dioxy-5.6 naphtoïque-2;

(IV) méthyle-4 méthylène dioxy-6.7 naphtoïque-2.

Le spectre infrarouge, le spectre RMN s'accordent avec l'une ou l'autre des deux structures, la formule (IV) apparaissant la plus probable.

Spectre infrarouge (KBr) de l'acide naphtoïque : 1680 cm^{-1}, bande $>C=O$ carboxylique.

Spectre RMN ([3]) de l'ester méthylique de l'acide naphtoïque obtenu par action du diazométhane F 148° (dans $CDCl_3$) : $2{,}55.10^{-6}$, 3 protons du CH_3 fixé sur le noyau naphtalénique; $3{,}9.10^{-6}$, 3 protons du CH_3 du

groupement ester; $6{,}05 \cdot 10^{-6}$, 2 protons du groupement méthylène dioxy $H_2C\begin{smallmatrix}/O-\\ \backslash O-\end{smallmatrix}$; 4 signaux de 7,15 à $8{,}2 \cdot 10^{-6}$, 4 protons du noyau naphtalénique.

Conclusion. — Comme avec l'acétophénone l'acide pipéronylglyoxylique se condense équimoléculairement avec l'acétone; l'acide α-alcool γ-cétonique obtenu se transforme déjà à 20° en milieu chlorhydrique dilué pour donner dans de bonnes conditions un acide naphtoïque-2 substitué.

(*) Séance du 27 juillet 1970.

(1) G. Habib Labib, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1747.

(2) G. Habib Labib, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3691.

(3) Exécuté au Laboratoire de M. Ourisson, Faculté des Sciences de Strasbourg, 2, rue Saint-Georges, 67-Strasbourg.

(Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
Université d'Alexandrie,
Mohanam Bey,
Alexandrie, R. A. U.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de* N-*acyloxydihydropyridines*. Note (*)
de MM. **Paul M. Atlani** et **Jean-François Biellmann**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'étude du mécanisme de la décomposition thermique du N, N'-diacétyl-tétrahydrodipyridyl-4.4' ([1]) a été à l'origine de notre intérêt pour celle du N, N'-dicarboxylate d'éthyle tétrahydrodipyridyl-4.4' 1 ([2]). A côté de l'isonicotinate d'éthyle et de la pyridine caractérisé antérieurement ([2]), trois dihydropyridines 2, 3 et 4 (rendement en poids : 5, 16 et 15 %) ont été isolées. Les structures des produits 2, 3 et 4 en accord avec les données analytiques et spectroscopiques ont été définitivement prouvées par réduction en dérivés pipéridiniques préparés d'autre part.

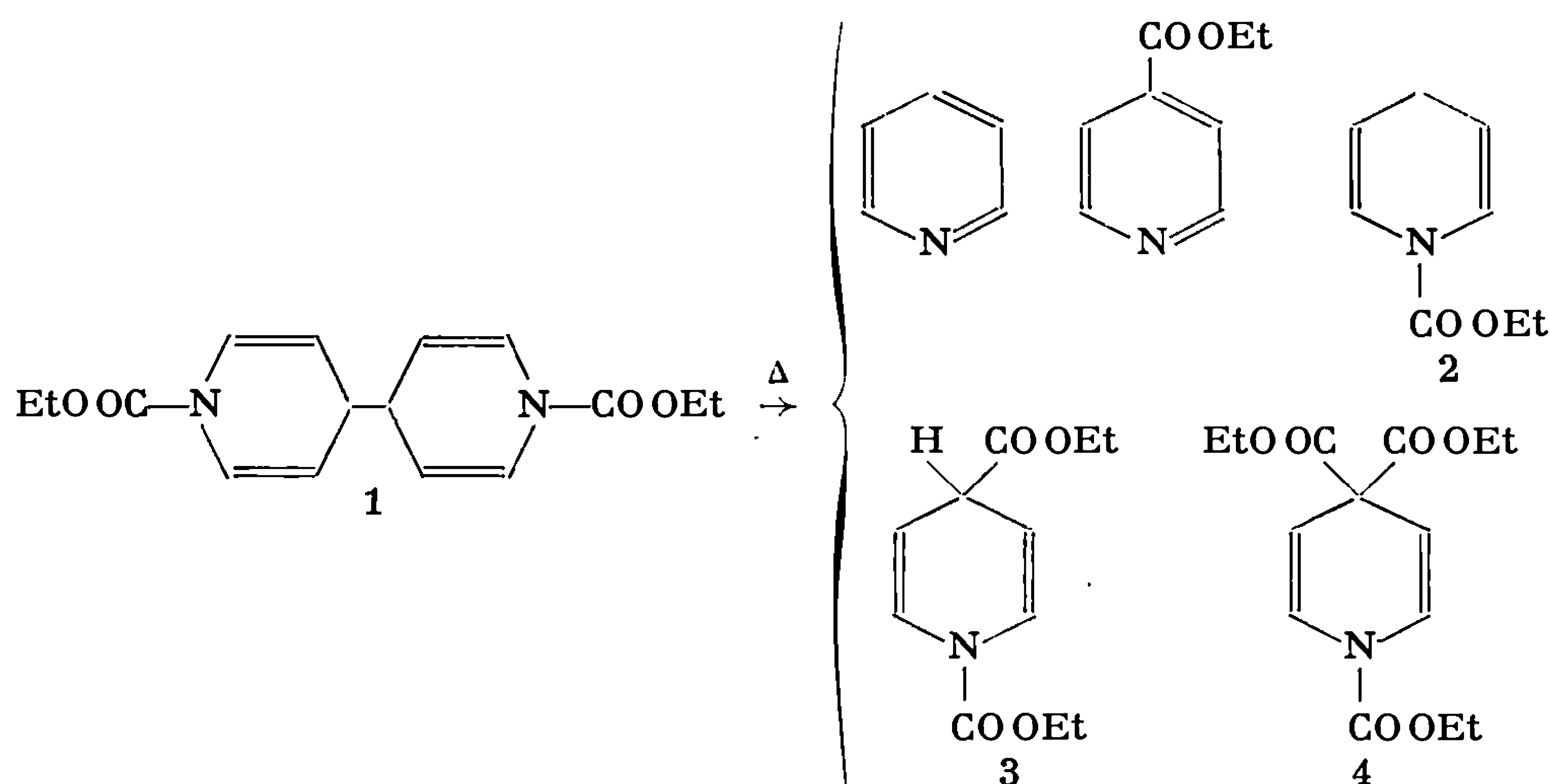


Fig. 1.

Alors que la dihydropyridine 2 s'oxyde rapidement à l'air pour donner de la pyridine, la dihydropyridine 3 se transforme plus lentement en isonicotinate d'éthyle et la dihydropyridine 4 est stable. Cette dernière peut être obtenue par un autre procédé plus avantageux (rendement en poids par rapport à l'isonicotinate d'éthyle : 40-50 %). Nous avons montré en effet, dans une publication antérieure, que l'action du zinc et de l'anhydride acétique sur des pyridines substituées en C-4 permet de préparer des diacyl-1.4 alcoyl-4 dihydropyridines ([3]). De façon analogue le zinc et le chloroformiate de méthyle ou d'éthyle réagissent sur des esters isonicotiniques pour donner des dihydro-1.4 pyridines 4 et 5.

Les résultats obtenus nous ont encouragés à examiner l'éventail de possibilités offertes par les chloroformiates dans leurs réactions combinées avec le zinc sur les pyridines-4 substituées.

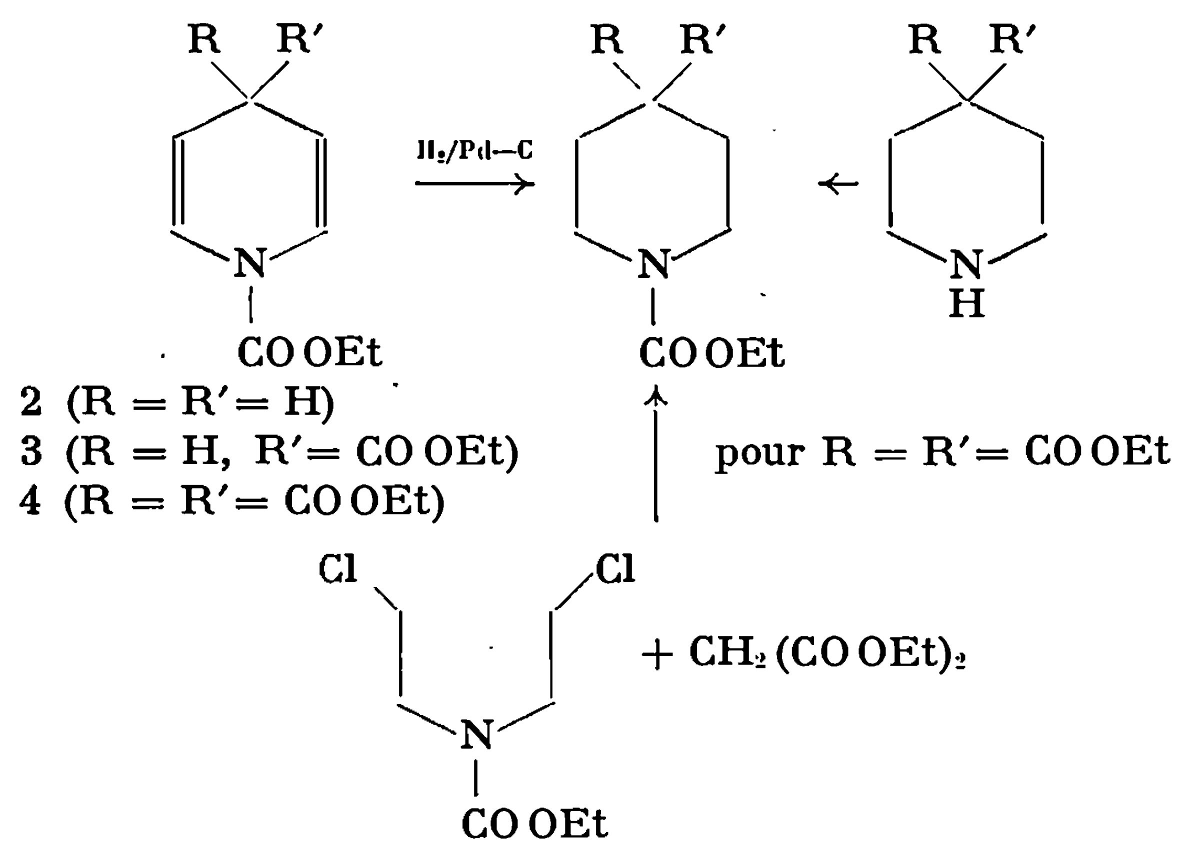


Fig. 2.

Ainsi dans les mêmes conditions avec la phényl-4 pyridine, on obtient la dihydro-1.4 pyridine 6; l'isopropyl-4 pyridine et la *t*-butyl-4 pyridine ne donnent pas les dihydro-1.4 pyridines correspondantes, mais les

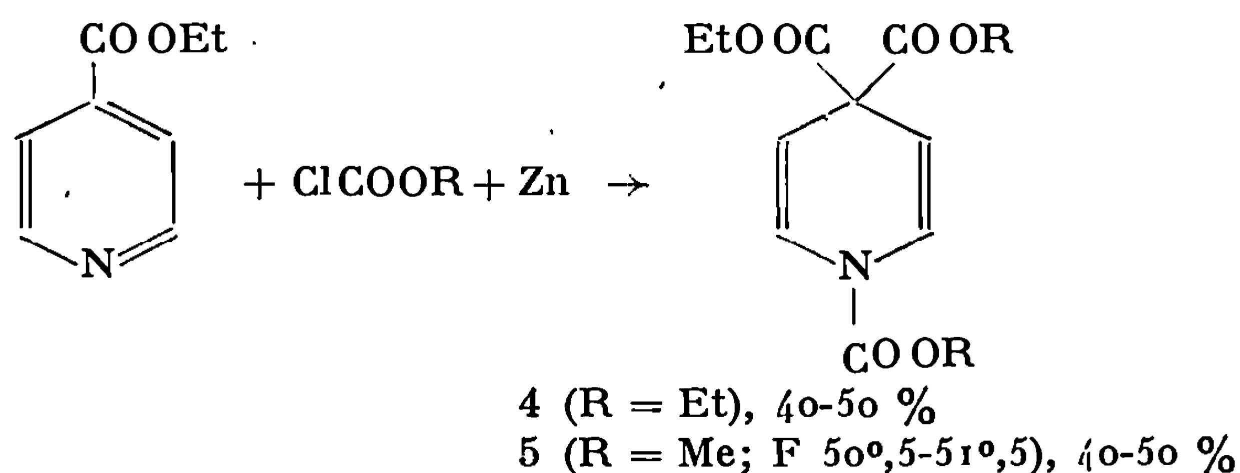


Fig. 3.

dimères 7 et 8. Au contraire, les pyridines substituées en C-4 par un groupe méthyle : picoline et collodine donnent dans cette réaction les dimères 9 et 10 dont les analogues ne peuvent pas être obtenus dans le cas de l'action de l'anhydride acétique [4].

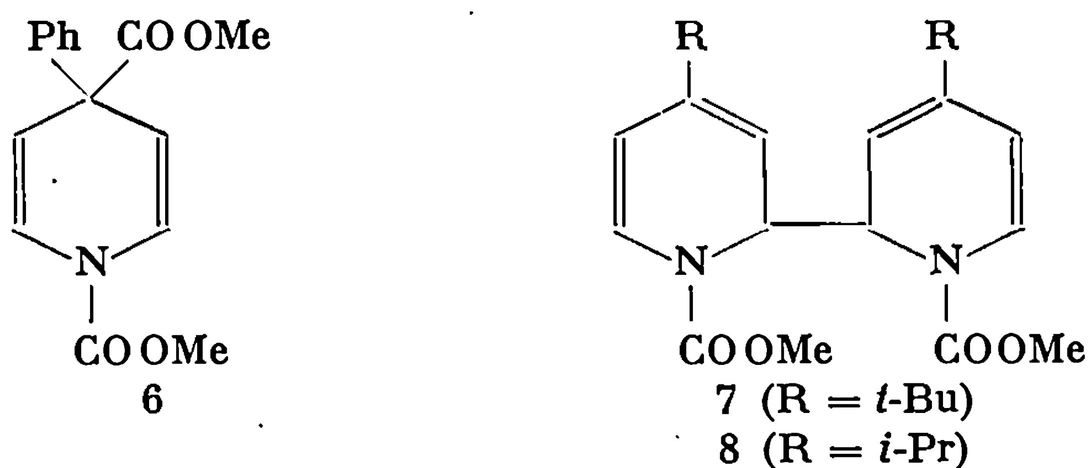


Fig. 4.

Notons que la collidine n'est pas transformée par l'action du zinc et de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle. Ce fait peut être attribué à ce que la formation de l'acétylpyridinium qui constitue une des étapes dans cette méthode de synthèse de dihydropyridines, est défavorisée par les groupes méthyle en C-2 et C-6 ([4]).

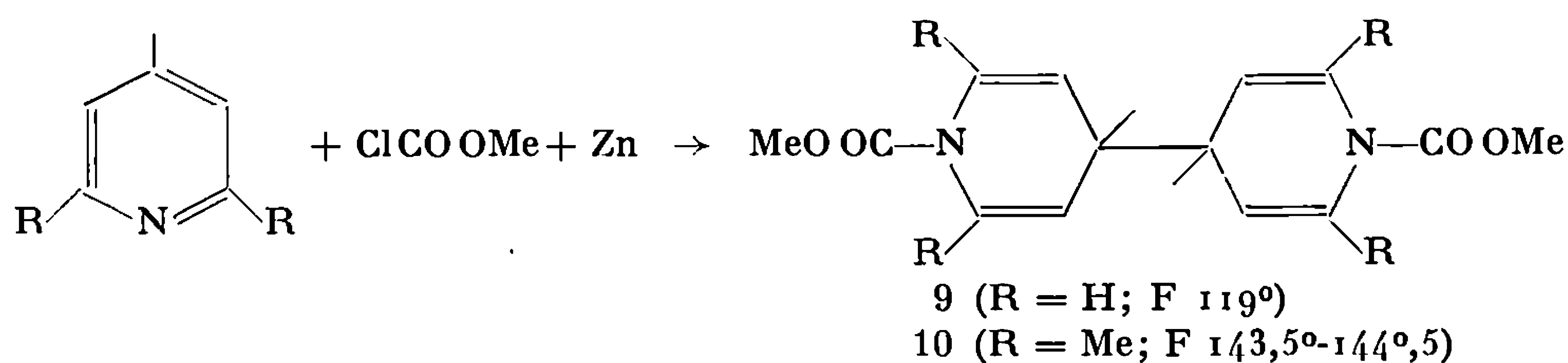


Fig. 5

Des facteurs de structure influencent fortement la nature du produit. Les schémas réactionnels seront discutés dans la publication définitive.

(*) Séance du 7 septembre 1970.

([1]) P. M. Atlani et J. F. Biellmann, Travaux non publiés.

([2]) D. A. Van Dorp et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim.*, 66, 1947, p. 189.

([3]) P. M. Atlani et J. F. Biellmann, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4829.

([4]) J. P. Wibaut et D. Van der Vennen, *Rec. Trav. Chim.*, 66, 1947, p. 236; W. Solomon, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 934.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S.,*
Institut de Chimie,
1, rue Blaise-Pascal, 67-Strasbourg,
Bas-Rhin.)

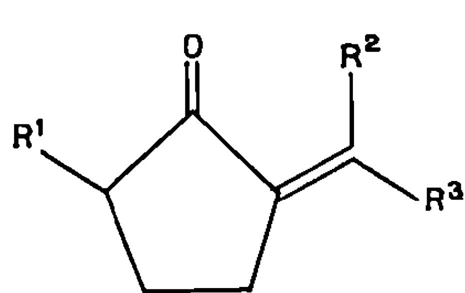
CHIMIE ORGANIQUE. — *Photoisomérisation de benzylidène-2 cyclanones.*
Note (*) de MM. **Bernard Furth**, **Jean-Pierre Morizur** et **Jean Kossanyi**, transmise par M. Henri Normant.

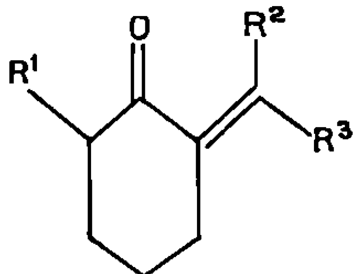
L'isomérisation *cis-trans* de benzylidène-2 cyclanones a été étudiée par irradiation directe, ainsi que par transfert d'énergie au moyen de sensibilisateurs. Les résultats obtenus montrent que l'état triplet est responsable de la réaction de photoisomérisation.

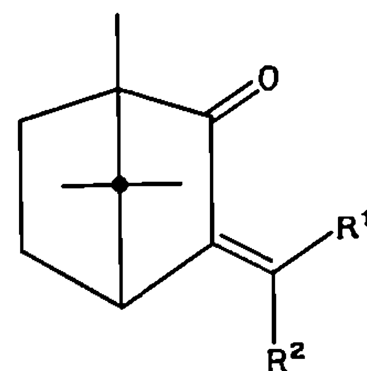
L'isomérisation photochimique *cis-trans* des cétones α, β-éthyléniques a été décrite dans un certain nombre de cas [(1) à (8)], mais n'a pas donné lieu à une étude systématique.

Le choix du chromophore Ar—CH=C(R)—C(=O)—, et plus précisément celui des benzylidène-2 cyclanones, a été déterminé par la structure exclusivement *trans*-benzylidénique de ces composés, contrairement aux alcénylidène-2 cyclanones qui existent, à la température ambiante, sous la forme d'un mélange *cis* et *trans* au niveau de la double liaison. La double liaison exocyclique, bloquée sous forme *s-cis* par rapport au groupement carbonyle, évite, en outre, l'isomérisation conformationnelle entre la forme *s-cis* et la forme *s-trans*, isomérie qui existe pour les cétones linéaires (9). De plus, les benzylidène-2 cyclanones sont réputées pour ne pas subir de dimérisation en solution, sous irradiation ultraviolette (10), ce qui facilite une étude plus précise de la réaction d'isomérisation.

Les composés suivants ont été soumis à l'irradiation ultraviolette et les différents isomères ont été caractérisés (les lettres *t* et *c* indiquent, respectivement, une position *trans* et *cis* du noyau aromatique par rapport au groupement carbonyle) :







1*t* $R^1 = R^2 = H$; $R^3 = C_6H_5$; 1*c* $R^1 = R^3 = H$; $R^2 = C_6H_5$;
2*t* $R^1 = C_6H_5CH_2$; $R^2 = H$; $R^3 = C_6H_5$; 2*c* $R^1 = C_6H_5CH_2$; $R^3 = H$; $R^2 = C_6H_5$;

3*t* $R^1 = R^2 = H$; $R^3 = C_6H_5$; 3*c* $R^1 = R^3 = H$; $R^2 = C_6H_5$;
4*t* $R^1 = C_6H_5CH_2$; $R^2 = H$; $R^3 = C_6H_5$; 4*c* $R^1 = C_6H_5CH_2$; $R^3 = H$; $R^2 = C_6H_5$;
5*t* $R^1 = R^2 = H$; $R^3 = p.Cl—C_6H_4$; 5*c* $R^1 = R^3 = H$; $R^2 = p.Cl—C_6H_4$.

6*t* $R^1 = H$; $R^2 = C_6H_5$; 6*c* $R^2 = H$; $R^1 = C_6H_5$;

Deux composés analogues à 1 *t* et 5 *t* sont décrits dans la littérature (7) comme ne s'isomérisant pas par irradiation ultraviolette. Le tableau I montre que l'équilibre photostationnaire des doubles liaisons liées au cycle

TABLEAU I.

Caractéristiques des isomères cis *et* trans *des benzylidène-2 cyclanones.*

Composés ([13]).	Isomère *trans* (*t*). Fusion (°C).	Ultraviolet λ_{max}^{MeOH} (nm).	ε.	Alcools correspondants. Fusion (°C).	Isomère *cis* (*c*). Fusion (°C).	Ultraviolet λ_{max}^{MeOH} (nm).	ε.	Alcools correspondants. Fusion (°C).	Équilibre $\frac{\% cis}{\% trans}$.
1.............	71	296	18 800	78-79	35-37	301	7 000	59-60	0,43
2.............	130-132	298	23 700	123-124	([16])	305	14 500	78-80	0,35
3.............	56	289	16 500	61-62	37	271,5	6 900	69-70	9
4.............	72-73	286	16 100	100-101	46-47	265	7 500	84-86	9
5.............	55-56	292	17 500	80-81	70-72	275	7 400	86-87	9
6 ([14])..........	93	291,5	26 000	*exo* 92,5-93,5 *endo* 68-69	73	298	17 500	*exo* 93-96 *endo* 44-47	0,18

à cinq chaînons est nettement en faveur de la forme *trans*-benzylidénique (composés 1*t*, 2*t* et 6*t*), alors que celui des doubles liaisons fixées au cycle à six chaînons est déplacé dans le sens de l'isomère *cis*-benzylidénique (3*c*, 4*c* et 5*c*). Nous avons observé que le rapport *cis*/*trans* de l'équilibre photostationnaire, déterminé par chromatographie en phase vapeur pour 1 et 3 et par RMN pour les autres composés, est le même par irradiation directe du composé que par transfert d'énergie triplet à la molécule au moyen d'un sensibilisateur. L'absence de fluorescence de ces composés à la température ambiante laisse présumer que la désactivation à l'état fondamental par un processus non-radiatif est importante, ou bien que le croisement intersystème singulet-triplet est efficace comme dans le cas de la benzophénone ([11]).

Étant données les valeurs élevées des rendements quantiques, obtenues ([12]) pour les deux isomérisations sensibilisées *cis* → *trans* et *trans* → *cis*, il est probable que la photoisomérisation se fait par l'état triplet de la molécule.

L'isomérisation effectuée à l'aide de sensibilisateurs dont l'énergie de triplet variait entre 72 et 42 kc/mole permet de situer expérimentalement l'énergie de l'état triplet des *trans* benzylidène-2 cyclanones 1*t* et 3*t* entre 42 et 43 kc/mole. La réaction inverse, c'est-à-dire le transfert d'énergie de triplet, entre ces mêmes cétones et un composé jouant maintenant le rôle d'accepteur d'énergie, montre que la réaction d'isomérisation est inhibée lorsque l'énergie du triplet de l'accepteur est inférieure à 42 kc/mole.

Les expériences de photolyse par éclair ([15]) effectuées sur ces mêmes composés benzylidéniques montrent que la durée de vie de l'état triplet, présumé responsable de l'isomérisation photochimique, est inférieure à 10^{-8} s.

Les isomères *cis*-benzylidéniques obtenus sont peu stables et subissent une facile réaction d'isomérisation thermique en cétones *trans*-benzylidéniques (à la température ambiante pour 1*c*, 2*c* et 6*c*); la structure *cis*-benzylidénique a pu être conservée en réduisant rapidement les cétones correspondantes à l'aide du borohydrure de potassium, les alcools obtenus étant stables à la température ambiante.

(*) Séance du 3 août 1970.

([1]) R. E. Lutz et R. H. Jordan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4090.
([2]) R. E. Lutz, D. F. Hinkley et R. H. Jordan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4667.
([3]) W. B. Black et R. E. Lutz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5134.
([4]) D. H. Barton, A. Head et P. May, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 935.
([5]) I. T. Harrison, R. Hurst et B. Lythgoe, *Proc. chem. Soc.*, 1950, p. 269.
([6]) D. N. Kevill, E. D. Weiler et N. H. Cromwell, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1276.
([7]) A. Hassner et T. C. Mead, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2201.
([8]) J. H. Brewster et J. E. Privett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1419.
([9]) (*a*) E. A. Braude et C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3766; (*b*) R. L. Erskine et E. J. Waight, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3425; (*c*) K. Noack et R. N. Jones, *Canad. J. Chem.*, 39, 1961, p. 2201; (*d*) J. Kossanyi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 704.

([10]) A l'état solide, la benzyl-2 benzylidène-5 cyclopentanone, 2 *t*, donne un photodimère; *cf.* G. C. FORWARD et D. A. WHITING, *J. Chem. Soc.*, (C), 1969, p. 1868.

([11]) A. A. LAMOLA et G. S. HAMMOND, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 2129.

([12]) A paraître prochainement au *Bull. Soc. chim. Fr.*

([13]) Les produits décrits dans le tableau I donnent des analyses centésimales satisfaisantes.

([14]) J. KOSSANYI, B. FURTH et J. P. MORIZUR, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 395.

([15]) Ces expériences ont été faites au laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences d'Orsay, par le Docteur L. Lindqvist.

([16]) Cette cétone s'isomérise trop rapidement pour être caractérisée autrement que par l'alcool correspondant.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
Faculté des Sciences de Paris,
Bâtiment F,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation en milieu sulfurique de benzènes monosubstitués sur le gem-di* (N-*morpholino*) *malonate d'éthyle*. Note (*) de

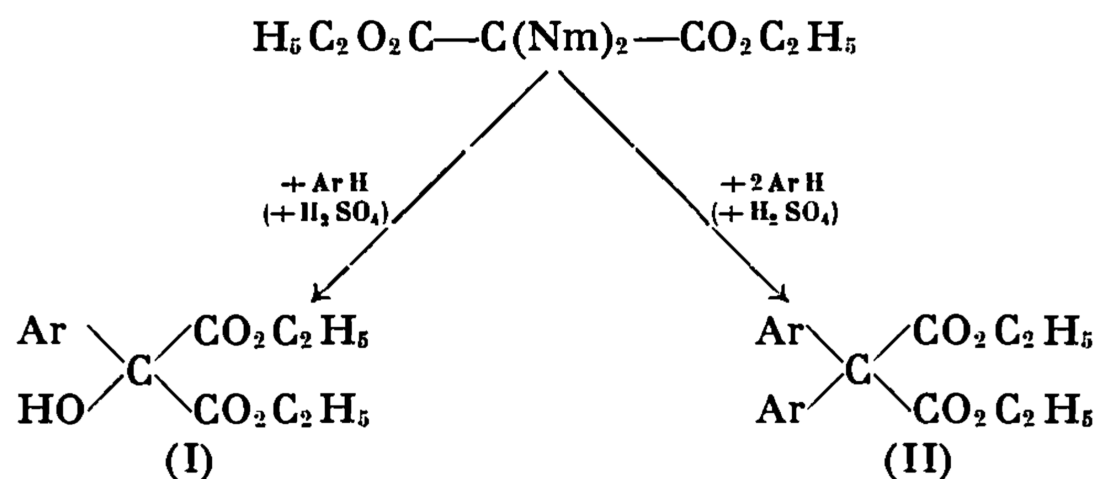
MM. Jean Morvan, Auguste Brault et Michel Kerfanto, présentée par M. Henri Normant.

En présence d'acide sulfurique, les benzènes monosubstitués agissent sur le gem-di (N-morpholino) malonate d'éthyle pour conduire, selon les conditions expérimentales, à des aryltartronates d'éthyle ou à des esters diarylmaloniques.

L'utilisation de dérivés gem-di (N-aminés) en tant que forme protégée du groupement carbonyle lors de condensations avec divers nucléophiles a déjà fait l'objet de plusieurs travaux [(1) à (4)]. Les présentes recherches concernent l'étude du comportement d'hydrocarbures aromatiques monosubstitués vis-à-vis du gem-di (N-morpholino) malonate d'éthyle. Ce composé diaminé a déjà été préparé par l'un d'entre nous (5) par action d'un large excès de morpholine sur le dibromomalonate d'éthyle; il peut être facilement hydrolysé en mésoxalate d'éthyle (5).

L'action du mésoxalate lui-même sur des arènes a déjà été partiellement étudiée par Guyot et Esteva dans le cas du benzène et du toluène (6), et par Riebsomer et coll. dans le cas de divers alcoylbenzènes (7); ils obtiennent des condensations du même type que celles auxquelles nous sommes parvenus.

Le schéma suivant exprime les réactions principales que nous avons réalisées :



(Nm représente le substituant —N-morpholino et ArH un benzène monosubstitué par un des groupements suivants : —H, $—CH_3$, $—C_2H_5$, $—i\text{-}C_3H_7$, —OH, $—OCH_3$, $—OC_2H_5$, —Cl, —Br.)

Le principe de la réalisation pratique est le suivant : le gem-di (N-dimorpholino) malonate d'éthyle est dissous dans de l'acide acétique contenant 3 % d'eau; l'hydrocarbure est ajouté en large excès; puis on additionne goutte à goutte de l'acide sulfurique à 98 %.

Pour favoriser l'obtention du composé (I), on ajoute au milieu réactionnel de l'acétate de sodium fondu, et on opère en général à la température du mélange glace-sel.

Pour obtenir préférentiellement le produit (II), le mélange, sans addition d'acétate de sodium, est maintenu à la température de la glace fondante.

Notons cependant que, dans le cas du benzène et des halogénobenzènes, les composés (II) ne se forment que pour des températures comprises entre 30 et 60°C.

Le tableau résume les caractéristiques des produits obtenus, les quantités d'acide sulfurique utilisées pour 1/20 mole de composé aminé, et les rendements.

TABLEAU.

	Aryltartronates (I).			Diarylmalonates (II).		
Substitution aromatique.	H_2SO_4 (ml).	(°C/mm Hg). E ou F	Rdt %.	H_2SO_4 (ml).	(°C/mm Hg. É ou F.	Rdt %.
—H.........	175	105/0,2 (*)	26	100	58 (*)	55
—CH_3.......	145	145/1 (*)	63	100	94 (*)	82
—C_2H_5.......	150	148/2-3 (*)	45	100	43	72
—i-C_3H_7.....	160	152/2-3 (*)	46	100	190/2	70
—OH........	60	80	38	–	131 (****)	–
—OCH_3......	65	165/2 (**)	80	100	74	67
—OC_2H_5.....	60	167/0,4 (***)	74	100	94	78
—Cl.........	–	–	–	150	88	28
—Br.........	–	–	–	150	102	25

(*) Produit déjà obtenu par d'autres auteurs [(6), (7)].

(**) Mélange de substitutions ortho et para.

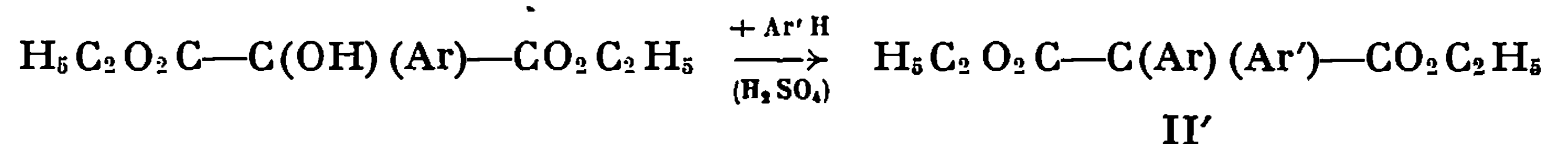
(***) Mélange d'isomères ortho et para, séparables par cristallisation fractionnée du para.

(****) Produit obtenu comme sous-produit dans la préparation du tartronate.

L'hydrocarbure se condense presque uniquement en para, et dans le cas où la réaction conduit à des mélanges décelables d'isomères, il n'est pas possible d'isoler de composés ortho; les diarylmalonates sont les produits para-para.

L'hydrolyse des substances (I) et (II) conduit aisément aux acides mandéliques arylsubstitués et aux acides diarylacétiques; rappelons que ces derniers peuvent également être préparés à partir du di(N-morpholino) acétate de morpholinium [(1), (2)].

Notons enfin que l'action d'un arène sur les composés (I) permet la synthèse de composés dissymétriques (II') :



$$H_5C_2O_2C—C(OH)(Ar)—CO_2C_2H_5 \xrightarrow[(H_2SO_4)]{+Ar'H} H_5C_2O_2C—C(Ar)(Ar')—CO_2C_2H_5$$

II'

Ce dernier type de produits, dont les termes correspondant aux couples de substituants ci-dessous ont déjà été obtenus, fait actuellement l'objet

de nouvelles recherches :



(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) A. Brault et M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5465.

(2) A. Brault, *Thèses*, série B, n° 71, Rennes, mai 1967.

(3) M. Kerfanto et D. Jegou, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2232.

(4) Y. Le Floc'h, A. Brault et M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 436.

(5) M. Kerfanto, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3540.

(6) A. Guyot et G. Esteva, *Comptes rendus*, 149, 1909, p. 564.

(7) J. L. Riebsomer, J. Irvine et R. Andrews, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938 p. 1015.

(Service des Recherches
de l'École Nationale Supérieure de Chimie,
35-*Rennes-Beaulieu,*
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'addition d'organozinciques α-éthyléniques aux amines acétyléniques.* Note (*) de Mlle **Chantal Nivert**, M. **Bernard Mauzé** et Mme **Léone Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

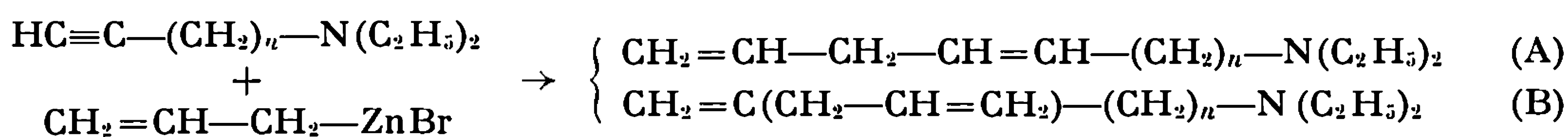
Nous avons observé la réaction d'addition des organozinciques α-éthyléniques à la triple liaison des amines $HC{\equiv}C{-}(CH_2)_n{-}N(C_2H_5)_2$ (n = 1, 2, 3, 4) et $CH_3{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_n{-}N(C_2H_5)_2$ (n = 1, 2, 3, 4). Cette réaction, très facile dans certains cas, permet d'obtenir des amines bi-éthyléniques.

Nous avons récemment signalé [(1), (2)] que les organozinciques α-éthyléniques peuvent donner une réaction d'addition avec les amines éthyléniques. Nous avons notamment constaté que les meilleurs résultats sont obtenus dans le cas d'amines β-insaturées.

Nous nous sommes proposés d'étudier l'action des organozinciques α-éthyléniques [préparés selon (3)] sur les amines $HC{\equiv}C{-}(CH_2)_n{-}N(C_2H_5)_2$ (n = 1, 2, 3, 4) et $CH_3{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_n{-}N(C_2H_5)_2$ (n = 1, 2, 3, 4).

1. Amines $HC{\equiv}C{-}(CH_2)_n{-}N(C_2H_5)_2$. — L'étude de l'action d'un excès de bromure d'allyl-zinc à ces amines nous a montré que l'addition n'a lieu qu'une fois, conduisant ainsi à des amines bi-éthyléniques.

Cette addition peut conduire aux deux types de structure A et B :



Les résultats obtenus au cours de nos expériences sont rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

Amines.	Temps de chauffage à reflux (h).	Rdt %.	A % cis + trans.	B %
$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2$	69	16	13	87
$HC{\equiv}C{-}(CH_2)_2{-}N(C_2H_5)_2$	23	60	1	99
$HC{\equiv}C{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2$	23	28	14	86
$HC{\equiv}C{-}(CH_2)_3{-}N(C_2H_5)_2$ (4)	46	16	28	72
$HC{\equiv}C{-}(CH_2)_4{-}N(C_2H_5)_2$ (4)	46	25	0	100

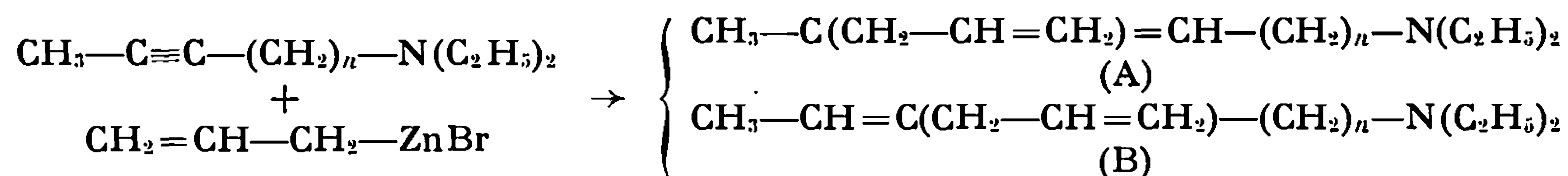
Nous constatons que la réaction, très difficile pour n = 1, est très facile pour n = 2, puis est à nouveau difficile pour n = 3 et n = 4. Nous remarquons que pour n = 2, la présence d'un substituant méthyle sur l'amine exerce une influence défavorable sur le rendement.

Enfin nous constatons que la présence d'un atome d'hydrogène acétylénique, donc métallable, semble influencer fortement le sens de l'addition puisque le composé qui domine nettement dans tous les cas étudiés est celui correspondant à la structure B, alors qu'en série éthylénique [(1), (2)] et en série acétylénique substitué (*voir* ci-dessous), le produit prédominant correspond à une structure du type A.

2. Amines $CH_3-C\equiv C-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$.

1° *Action du bromure d'allyl-zinc.* — Même en présence d'un excès d'organométallique, nous avons observé, là encore, l'addition d'une seule molécule de bromure d'allyl-zinc, conduisant ainsi à des amines bi-éthyléniques.

Cette addition peut conduire, comme précédemment, aux deux types de structure A et B :



Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

Tableau II.

Amines.	Temps de chauffage à reflux (h).	Rdt %.	A % *cis + trans.*	B % *cis + trans.*
$CH_3-C\equiv C-CH_2-N(C_2H_5)_2$	96	Traces	–	–
$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_2-N(C_2H_5)_2$	23	65	100	0
$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_3-N(C_2H_5)_2$ (4)	46	25	100	0
$CH_3-C\equiv C-(CH_2)_4-N(C_2H_5)_2$ (4)	46	Traces	–	–

Nous constatons que la réaction ne se produit, de façon notable, que pour $n = 2$ et $n = 3$ et la seule structure obtenue est la structure A.

Signalons en outre que des essais effectués dans le cas de $n = 2$ avec le bromure d'allyl-magnésium n'ont pas permis d'observer une réaction d'addition, ce qui est tout à fait en accord avec les résultats obtenus très récemment par Eisch [5].

2° *Action d'organozinciques dérivant de bromures α-éthyléniques autres que le bromure d'allyle.* — Nous avons envisagé l'action sur



du bromure de méthallyl-zinc et de l'organozincique dérivant du bromo-1 pentène-2.

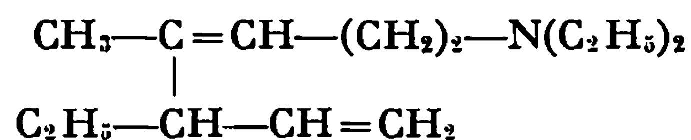
Le tableau III permet de comparer les résultats obtenus ici avec ceux observés, dans les mêmes conditions expérimentales, dans le cas du bromure d'allyl-zinc.

Tableau III.

Organozincique.	Temps de chauffage à reflux (h).	Rdt %	A % *cis + trans.*	B % *cis + trans.*
$CH_2=CH-CH_2-ZnBr$	23	65	100	0
$CH_2=C(CH_3)-CH_2-ZnBr$	23	75	0	100
$C_2H_5-CH=CH-CH_2-ZnBr$	23	30	100	0

Nous constatons que la réaction d'addition a toujours lieu dans de bonnes conditions avec les organozinciques α-éthyléniques, mais que le sens de l'addition peut s'inverser selon la nature de l'organométallique. Signalons

enfin que dans le cas de l'organozincique dérivant du bromo-1 pentène-2, nous observons une transposition allylique totale au niveau de l'organométallique car nous obtenons uniquement le composé :



CONCLUSION. — De cette étude concernant l'action des organozinciques α-éthyléniques sur les amines acétyléniques, nous pouvons dégager les points suivants :

— Les organozinciques α-éthyléniques peuvent donner lieu à une réaction d'addition à une liaison acétylénique isolée d'une molécule d'amine $R-C\equiv C-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$ ($R = H, CH_3$). La réaction est difficile pour $n = 1$, très facile pour $n = 2$, encore facile pour $n = 3$, puis la réaction s'arrête pratiquement pour $n \geq 4$.

— La présence de substituants, même peu encombrants, sur l'amine et sur l'organométallique, peut influencer nettement la facilité et l'orientation de l'addition.

— Les résultats obtenus dans cette étude sont tout à fait comparables à ceux que nous avons observés avec les amines éthyléniques $CH_2=CH-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$ [(1), (2)]. Nos résultats présentent également une certaine analogie avec ceux obtenus très récemment [(5), (6)] lors de l'action d'organomagnésiens allyliques sur des éthers-oxydes et des alcools acétyléniques.

Ce travail est actuellement poursuivi dans notre laboratoire, notamment en ce qui concerne l'addition des organozinciques α-éthyléniques aux amines alléniques et l'étude de la stéréochimie de ces réactions d'addition.

Remarque. — La structure des produits de base et des composés d'addition est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 462.
(2) B. MAUZÉ, G. COURTOIS et L. MIGINIAC, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1225.
(3) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.
(4) Pour la synthèse de ces amines, *voir* M. OLOMUCKI, R. EPSZTEIN et I. MARZAK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 952.
(5) J. J. EISCH et J. H. MERKLEY, *J. Organometal. Chem.*, 1970, p. 27.
(6) H. G. RICHEY et F. W. VON REIN, *J. Organometal. Chem.*, 1970, p. 32.

*(Laboratoire de Synthèse organique,
Groupe de Recherches de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
40, avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers,
Vienne.)*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelles données concernant la migration sous l'action du champ électrique de l'hydrogène et du deutérium dissous dans le palladium.* Note (*) de MM. **Albert Hérold** et **Jean-Claude Rat**, présentée par M. Georges Champetier.

La migration antérieurement décrite de l'hydrogène et du deutérium dissous dans un fil de palladium sous l'action d'un courant continu n'a pu être reproduite qu'en présence de traces d'hydrures de carbone. Les mobilités déduites des débits de gaz transportés sont inférieures à celles calculées à partir des coefficients de diffusion thermique, ce qui laisse supposer une ionisation incomplète des atomes dissous dans le métal.

L'un de nous a décrit dans une Note précédente un appareillage permettant de suivre par voie manométrique le transport de l'hydrogène dans un fil de palladium placé dans une atmosphère de ce gaz et parcouru par un courant continu. Les premières mesures [(1), (2)] ont montré que le débit est indépendant de la section du fil et proportionnel à l'intensité du courant ainsi qu'à la racine carrée de la pression d'hydrogène en équilibre avec le fil. De nouvelles expériences ont été entreprises afin d'étudier l'influence de la température sur le phénomène de transport et de comparer le comportement de l'hydrogène à celui du deutérium. Or, à la suite du remplacement de l'huile primitivement utilisée comme liquide manométrique par du phtalate de dibutyle et de l'emploi d'hydrogène plus pur (hydrogène U de l'Air Liquide), le phénomène de transport attendu ne s'est pas produit. Un débit comparable à celui mesuré dans les expériences antérieures a été rétabli après addition à l'hydrogène d'hydrures de carbone en faible proportion. Le méthane n'est actif que vers 600°C dans le cas du palladium et 750°C dans le cas du fer, tandis que les constituants de l'éther de pétrole (pentane et hexane) le sont dès 350°C. Lorsque le mélange gazeux au contact du fil est très pauvre en hydrures de carbone, le transport cesse immédiatement après son remplacement par de l'hydrogène pur. Au contraire, après contact prolongé du fil avec un mélange à 1 % d'hydrures de carbone, le transport se poursuit normalement dans l'hydrogène pur : il semble donc qu'il se forme à la surface du fil une couche stable capable de catalyser la dissolution du gaz dans le métal. Nous nous proposons d'étudier de plus près le mécanisme de la catalyse qui doit également jouer un rôle dans la diffusion thermique.

La proportion d'hydrures de carbone étant sans influence sur le débit, l'étude méthodique du transport a pu être menée à bien. Grâce à l'emploi de plusieurs sortes de verre (verre calcosodique, « pyrex », verre d'Iéna « Suprémax ») le domaine de mesure s'étend de 150 à 800°C.

Les figures 1 et 2 représentent les variations avec la température des mobilités des deux isotopes de l'hydrogène déduites de nos expériences dans l'hypothèse d'une ionisation totale des gaz dissous. Deux mesures

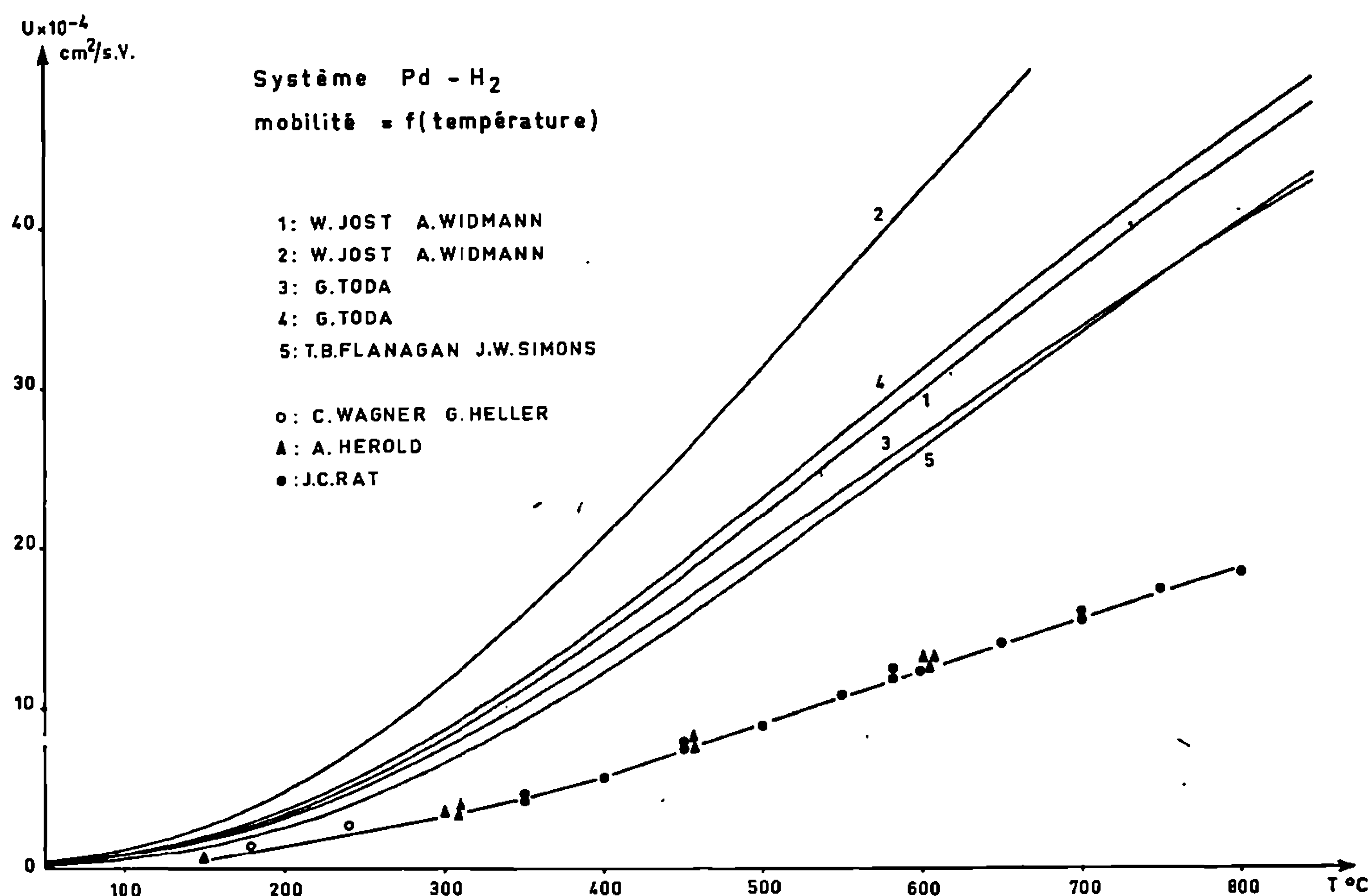


Fig. 1.

ont été effectuées sous des pressions différentes (en général 76 et 300 mm de mercure) pour plusieurs températures. Les solubilités correspondantes ont été calculées à partir des mesures de Sieverts et Zapf ([3]) en admettant la loi de proportionnalité à la racine carrée de la pression. La proximité des points expérimentaux relatifs à une même température montre que cette loi est vérifiée aux erreurs d'expérience près ($\pm 3\%$) dans tout l'intervalle étudié.

L'accord est très satisfaisant entre les deux groupes de mesures effectuées sur le même type d'appareil par des expérimentateurs différents. Il est un peu moins bon entre nos résultats et les premières données de Wagner et Heller ([4]) obtenues à l'aide d'un appareillage moins élaboré.

Le rapport des mobilités de l'hydrogène et du deutérium varie entre 1,28 et 1,37. Les écarts avec la valeur $\sqrt{2} = 1{,}414$ tiennent peut-être à l'utilisation pour les calculs des solubilités de Sieverts et Zapf déterminées sur des échantillons métalliques différents des nôtres.

Les mobilités u_d calculées par divers auteurs [(5) à (9)] à partir des coefficients de diffusion thermique sont assez dispersées et toujours supérieures à celles déduites de nos mesures d'électromigration u_e. Plusieurs explications peuvent être proposées pour rendre compte des écarts observés, très supérieurs aux erreurs expérimentales :

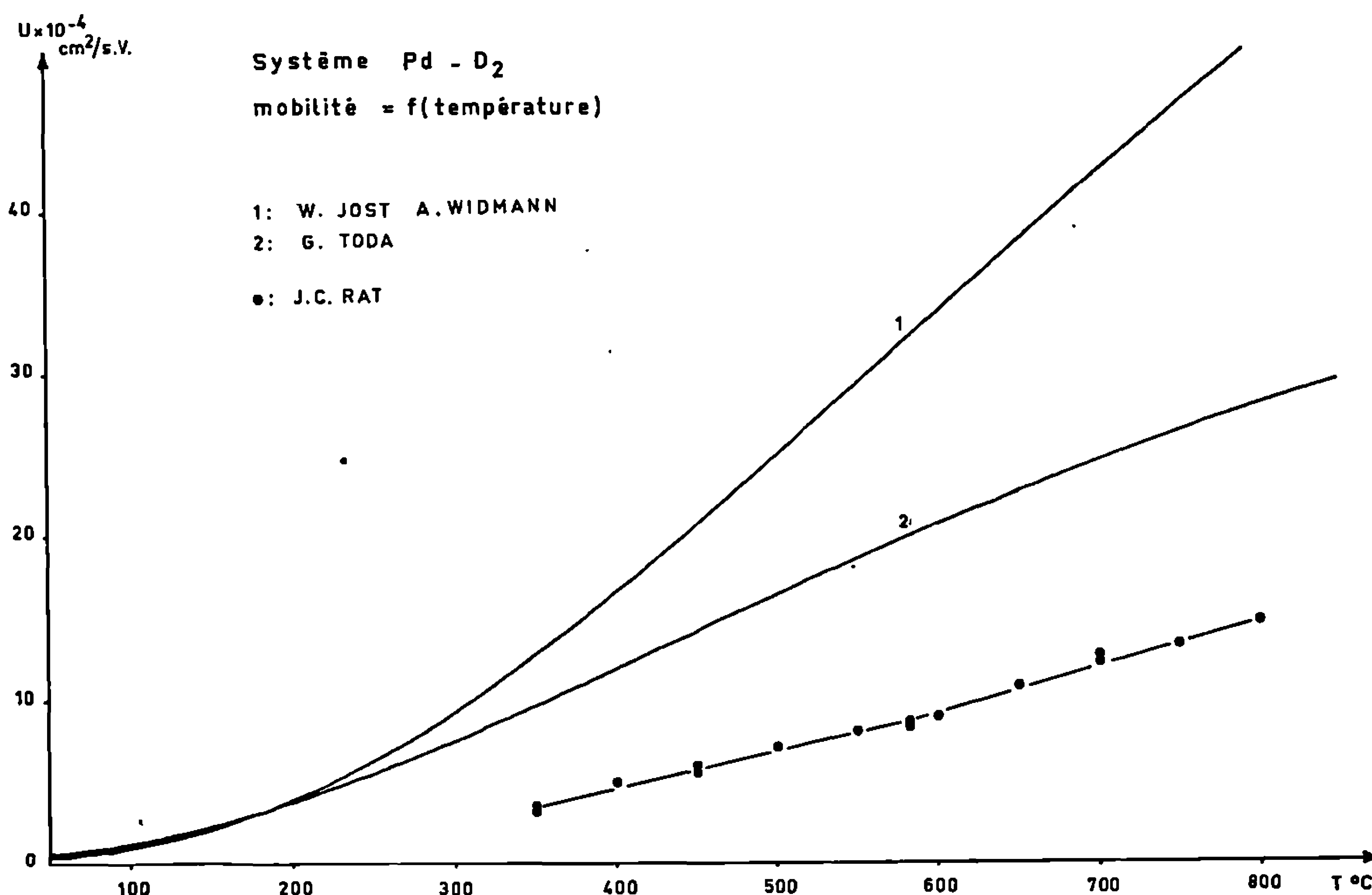


Fig. 2.

Influence de la température sur les mobilités de l'hydrogène et du deutérium dans le palladium.

a. une ionisation incomplète mais égale de toutes les particules dissoutes. Dans ce cas, le degré d'ionisation vaudrait $\alpha = u_e / u_d$;

b. l'existence d'un équilibre entre les atomes neutres et les ions, les deux types de particules participant à la diffusion thermique alors que seuls les protons sont sensibles à l'action du courant. La mobilité des protons étant certainement très supérieure à celle des atomes neutres en raison de leur petit rayon, on devrait conclure dans cette hypothèse à une proportion très faible d'atomes ionisés;

c. le passage d'une partie du gaz à travers des microfissures au cours de la diffusion thermique. Cette dernière hypothèse n'est pas exclusive des autres; elle pourrait rendre compte de la grande dispersion des résultats obtenus en diffusion thermique.

Il résulte de cette analyse que les données expérimentales sur la diffusion et l'électromigration ne permettent pas l'évaluation exacte du degré d'ionisation des atomes dissous.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

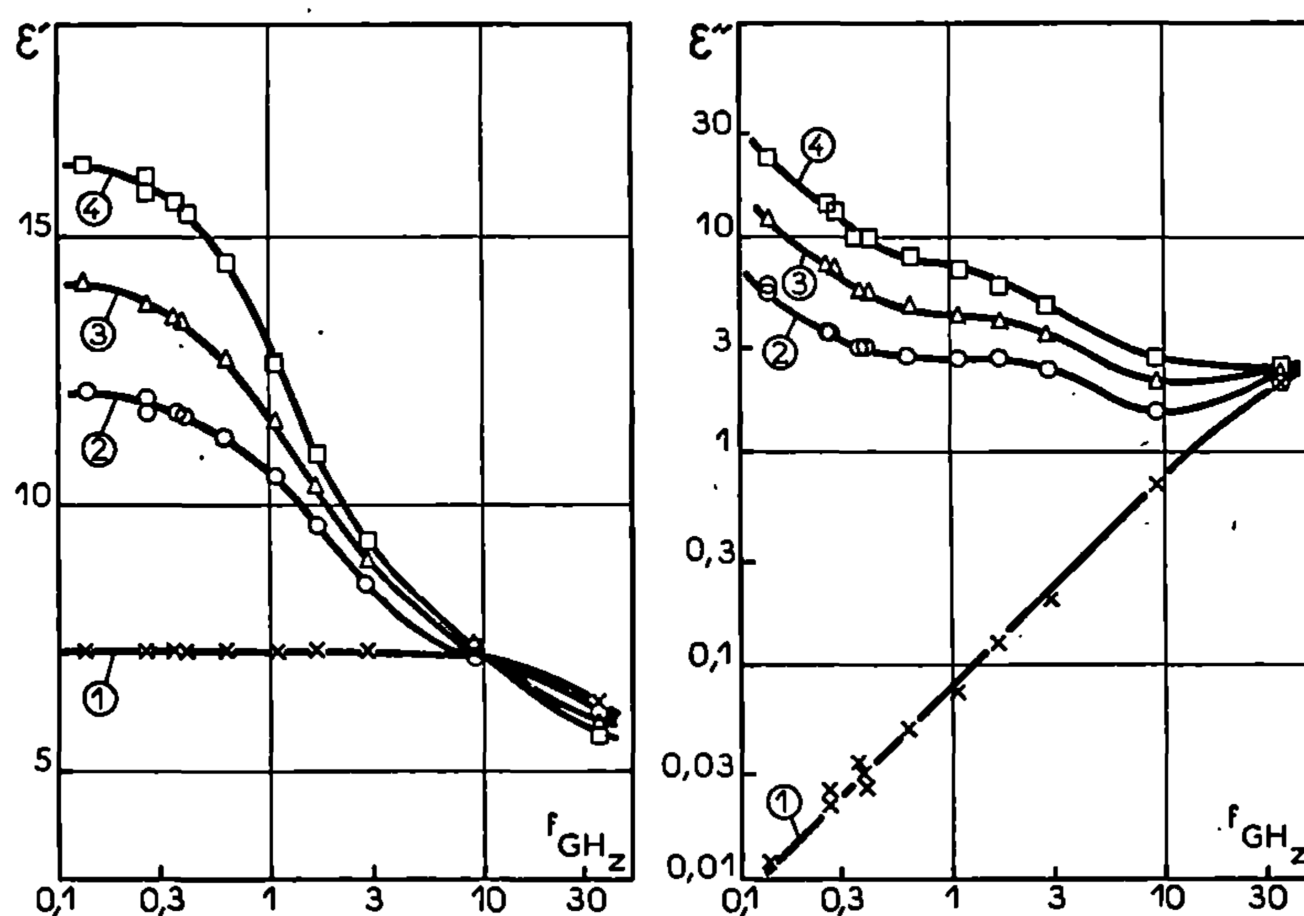
(1) A. Hérold, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 806.
(2) A. Hérold, *Colloque sur la diffusion à l'état solide*, C. E. A., Saclay, 1958, p. 133.
(3) A. Sieverts et G. Zapf, *Z. Physik. Chem.*, A, 174, 1935, p. 359.
(4) C. Wagner et G. Heller, *Z. Physik. Chem.*, B, 46, 1940, p. 242.
(5) W. Jost et A. Widmann, *Z. Physik. Chem.*, B, 29, 1935, p. 247.
(6) W. Jost et A. Widmann, *Z. Physik. Chem.*, B, 45, 1940, p. 285.
(7) G. Toda, *J. Research. Inst. Catalysis*, Hokkaido University, 6, 1958, p. 13.
(8) G. Toda, *Schokubai* (Tokyo), 5 (1), 1963, p. 11.
(9) T. B. Flanagan et J. W. Simons, *J. Phys. Chem.*, 69 (10), 1965, p. 3581.

(Laboratoire de Métallurgie
et Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S. nº 26,
Service de Chimie minérale appliquée,
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Relaxation de transport de charges dans les solutions électrolytiques. Permittivité complexe de solutions de perchlorate de lithium dans le tétrahydrofuranne entre* 0,137 *et* 34,7 GHz. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Badiali**, **Hubert Cachet** et **Jean-Claude Lestrade**, présentée par M. Jean Wyart.

La permittivité du solvant et des solutions a été mesurée à 30°C et les résultats ont été analysés selon une méthode statistique. Le solvant présente une relaxation centrée autour de $2,4.10^{-12}$ s. Pour les solutions, le transport de charges donne lieu à une nouvelle relaxation centrée vers 10^{-10} s. Celle-ci ne peut être décrite à l'aide d'un seul temps caractéristique; il est nécessaire d'introduire une distribution continue.

La présente Note rend compte de résultats expérimentaux obtenus à 30°C par des méthodes de mesure décrites antérieurement [(1) à (4)]. La teneur en eau a été maintenue inférieure à 1 g/l. La figure représen-



Permittivité complexe (*à gauche*, partie réelle; *à droite*, partie imaginaire) en fonction de la fréquence : 1, tétrahydrofuranne, 2, 3 et 4, solutions de perchlorate de lithium aux concentrations respectives de 0,2, 0,4 et 0,6 mole/l.

tant $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$, résume les résultats obtenus pour la permittivité complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ en fonction de la pulsation ω. Les valeurs expérimentales ont été analysées par la méthode des moindres carrés à transformation linéaire tangente, sous la forme décrite en détail dans (5).

Le solvant lui-même, dans l'intervalle de fréquences exploré, présente une relaxation de type Debye :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{02} + (\varepsilon_{01} - \varepsilon_{02})(1 + j\omega\tau)^{-1} \qquad (1)$$

avec $\varepsilon_{01} = 7,238 \pm 0,006$, $\varepsilon_{02} = 2,19 \pm 0,23$ et $\tau = (2,38 \pm 0,12).10^{-12}$ s.

Dans le cas des solutions, il apparaît deux domaines de relaxation qu'on peut décrire par la relation empirique

$$(2) \qquad \varepsilon^* = \varepsilon_3 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(1 + j\omega\tau_1)^{-\beta} + (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)[1 + (j\omega\tau_2)^{1-\alpha}]^{-1} + \frac{\sigma}{j\omega\varepsilon_0},$$

où $\varepsilon_0 = (1/36\,\pi).10^{-9}$ F/m et où σ représente une conductivité indépendante de ω. Si $\tau_1 > \tau_2$, le second terme de (2) représente une relaxation aux fréquences les plus basses (domaine B. F.), avec distribution dissymétrique de type Cole-Davidson ([6]). Le troisième terme de (2) décrit une relaxation aux fréquences plus hautes (domaine H. F.), avec distribution symétrique de type Cole-Cole ([7]).

TABLEAU.

C.	B. F.	ε_1.	ε_2.	$10.^{12}\tau_1$ s.	β.	$10.^{12}\tau_2$ s.	α.	σ.	S.
0,2.	D.....	11,95 ±0,05	7,22 ±0,09	98 ± 3	1	2,38	0	0,398 ±0,008	5,64
	D.....	12,00 ±0,05	7,7 ±0,2	109 ± 5	1	2,66 ±0,11	0,09 ±0,04	0,395 ±0,006	4,09
	C. D...	12,02 ±0,05	7,09 ±0,09	128 ±12	0,79 ±0,06	2,38	0	0,392 ±0,006	3,88
0,4.	D.....	13,60 ±0,19	6,89 ±0,17	91 ± 6	1	2,38	0	0,842 ±0,028	13,7
	D.....	14,08 ±0,10	9,08 ±0,28	133 ± 6	1	4,43 ±0,40	0,33 ±0,03	0,820 ±0,01	4,52
	C. D...	14,04 ±0,08	5,85 ±0,22	192 ±16	0,53 ±0,04	2,38	0	0,817 ±0,009	4,07
0,6.	D.....	15,7 ±0,3	6,8 ±0,2	100 ± 6	1	2,38	0	1,74 ±0,05	12,7
	D.....	16,32 ±0,16	8,9 ±0,4	132 ± 7	1	4,68 ±0,63	0,32 ±0,04	1,71 ±0,02	5,19
	C. D...	16,26 ±0,15	6,0 ±0,2	168 ±16	0,65 ±0,05	2,38	0	1,71 ±0,02	5,30

Nous avons effectué différents traitements statistiques des résultats expérimentaux en fixant tout ou partie des paramètres ε_3, τ_2 et α aux valeurs ε_{02}, τ et 0 caractérisant le solvant pur; de plus, on a utilisé non seulement la relation (2) mais des relations analogues supposant pour le domaine B. F., soit une relaxation de type Debye, soit une relaxation de type Cole-Cole. A titre d'exemple, on a porté dans le tableau quelques-uns des traitements parmi ceux qui ont été effectués en fixant $\varepsilon_3 = \varepsilon_{02} = 2,19$. La première colonne représente la concentration en sel exprimée en mole par litre; la deuxième caractérise le type de relaxation du domaine B. F. (D : Debye; C. D. : Cole-Davidson). La conductivité est donnée en mmhos par centimètre et S représente l'écart-type corres-

pondant aux observations pondérées. L'analyse complète des résultats permet de tirer des conclusions identiques à celles déduites d'un travail analogue sur des solutions de perchlorate de lithium dans l'acétate d'éthyle ([5]). Il est impossible d'accepter pour le domaine B. F. une relaxation de type Debye sans admettre que le domaine H. F. soit notablement différent de celui du liquide pur. Par contre, le domaine H. F. peut être identifié à celui du solvant si l'on admet pour le domaine B. F. une relaxation de type Cole-Davidson, présentant une distribution notable. Comme pour les solutions dans l'acétate d'éthyle, ce domaine est à attribuer à la relaxation du transport de charges ([8]). Pour interpréter ces résultats expérimentaux, nous proposons par ailleurs ([9]) un modèle stochastique, décrivant le transport, compatible avec les résultats théoriques généraux que nous avons déjà établis [([8]), ([10])].

(*) Séance du 14 septembre 1970.
(1) H. Cachet, J.-C. Lestrade et I. Epelboin, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 808.
(2) J. Gelas et J.-C. Lestrade, *Onde électrique*, 46, 1966, p. 989.
(3) H. Cachet, *Thèse*, Paris, 1968 (nº C. N. R. S. A. O. 2269).
(4) J.-P. Badiali, *Thèse*, Paris, 1969 (nº C. N. R. S. A. O. 4614).
(5) J. P. Badiali, H. Cachet et J.-C. Lestrade, 20e réunion du C.I.T.C.E., Strasbourg, septembre 1969; *Electrochimica Acta* (sous presse).
(6) D. W. Davidson et R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1484.
(7) R. H. Cole et K. S. Cole, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 341.
(8) J. P. Badiali et J.-C. Lestrade, *J. Chim. Phys.*, nº spécial, octobre 1969, p. 107.
(9) J. P. Badiali, H. Cachet et J.-C. Lestrade, *Molecular Motion in Liquids*, Karlsruhe, octobre 1970.
(10) J. P. Badiali et J.-C. Lestrade, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 667.

(*Groupe de Recherche du C. N. R. S.,*
Physique des Liquides et Électrochimie,
associé à la Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence et analyse rotationnelle d'une bande appartenant à un nouveau système visible du radical* PO. Note (*) de MM. **Bernard Coquart**, **Ngo Tuan Anh** et **Claude Couet**, transmise par M. Georges Champetier.

L'analyse rotationnelle d'une bande dégradée vers le rouge et située à 4 672,09 Å est effectuée. Elle appartient à une nouvelle transition $N^2\Sigma^+—B^2\Sigma^+$ du radical PO. L'unique niveau vibrationnel caractérisé de l'état $N^2\Sigma$ est perturbé sur l'ensemble des niveaux rotationnels observés. Une prédissociation intervient de $N = 16$ à $N = 26 (F_2)$ et de $N = 16$ à $N = 30 (F_1)$. Un diagramme énergétique de tous les nouveaux états est donné.

L'enregistrement, sur plaque « Kodak » 103*a* J du domaine spectral 4 590-4 770 Å, des émissions visibles de PO, sous une dispersion moyenne de 0,78 Å/mm et dans les conditions opératoires déjà précisées [1] nous a permis l'analyse d'une bande présentant des caractéristiques nouvelles.

Nous avons également réobtenu dans ce domaine et sous meilleure dispersion que précédemment d'autres bandes déjà analysées [2].

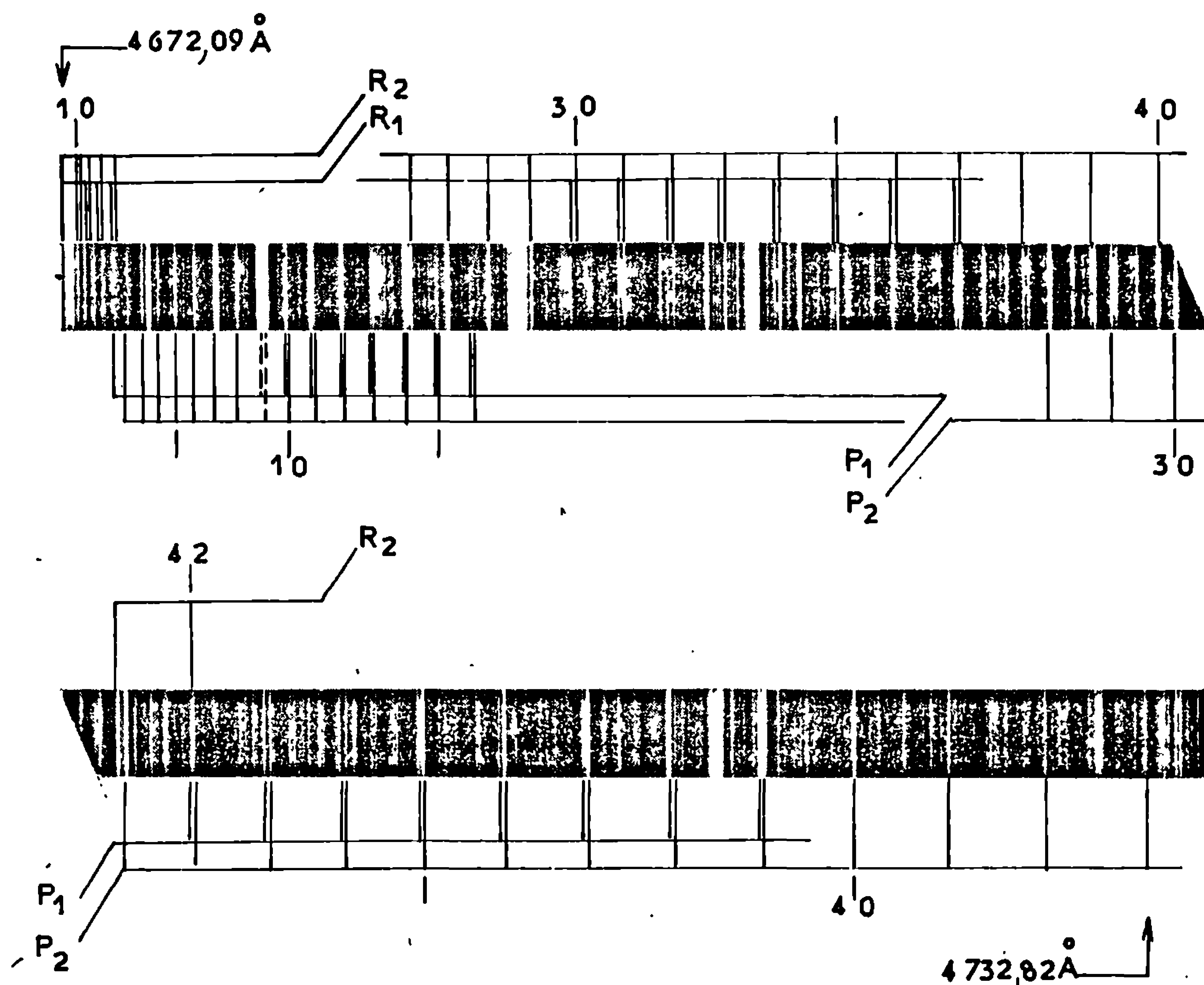


Fig. 1. — Identification rotationnelle de la bande (*v'*, o) du système $N^2\Sigma^+—B^2\Sigma^+$.

La nouvelle bande, dont la tête est située à 4 672,09 Å, est dégradée vers le rouge et présente une structure doublet caractérisée par deux branches R et deux branches P.

Identifications rotationnelles de la bande v′-0 du système N-B.

N.	R_{11}.	R_{22}.	P_{11}.	P_{22}.
1.............	–	–	21 391,57	–
2.............	–	–	389,45	21 389,45
3.............	–	–	387,53	387,53
4.............	–	–	385,48	385,48
5.............	–	–	383,25	383,25
6.............	21 397,68	21 397,44	380,83	380,73
7.............	397,44	397,36	378,21	378,05
8.............	397,36	397,09	375,38	375,20
9.............	396,88	396,60	(*)	(*)
10.............	396,17	395,88	369,16	368,90
11.............	395,26	394,98	365,71	365,46
12.............	394,17	393,84	362,05	361,77
13.............	392,80	392,51	358,21	357,90
14.............	391,25	390,90	354,11	353,80
15.............	–	–	349,85	349,56
16.............	–	–	345,36	344,99
26.............	–	352,92	–	–
27.............	–	348,11	–	–
28.............	–	342,94	–	271,58
29.............	–	337,47	–	263,78
30.............	332,42	331,64	–	255,64
31.............	326,38	325,64	–	247,26
32.............	320,06	319,35	239,26	238,59
33.............	313,45	312,69	230,33	229,60
34.............	306,43	305,77	221,08	220,30
35.............	299,10	298,49	211,41	210,74
36.............	291,51	290,80	201,54	200,85
37.............	283,52	283,05	191,33	190,67
38.............	–	274,90	180,85	180,17
39.............	–	266,38	169,86	169,37
40.............	–	257,62	–	158,31
41.............	–	248,46	–	146,88
42.............	–	239,05	–	135,16
43.............	–	–	–	123,12
44.............	–	–	–	110,81

(*) Recouvertes par une émission atomique de Cl I à 4 677,76 Å.

Les relations de combinaison indiquent que le niveau vibrationnel inférieur de la transition est le niveau o de l'état $B^2\Sigma^+$. Le niveau supérieur doit donc appartenir à un état $^2\Sigma^+$ que nous appelons N. La bande étudiée de la transition N-B est la seule que nous avons pu mettre en

évidence. Le niveau vibrationnel supérieur v' est perturbé sur l'ensemble des niveaux rotationnels. En effet, B'_v décroît de la valeur 0,647 cm^{-1} pour les premiers niveaux, à la valeur 0,610 cm^{-1} pour le niveau 43 (composante F_2) qui est le dernier mis en évidence.

En outre, ce niveau v' est prédissocié. A partir de N = 16 et pour les deux composantes, les raies subissent une diminution très nette d'intensité ou disparaissent complètement. De N = 27 à N = 30 les raies fai-

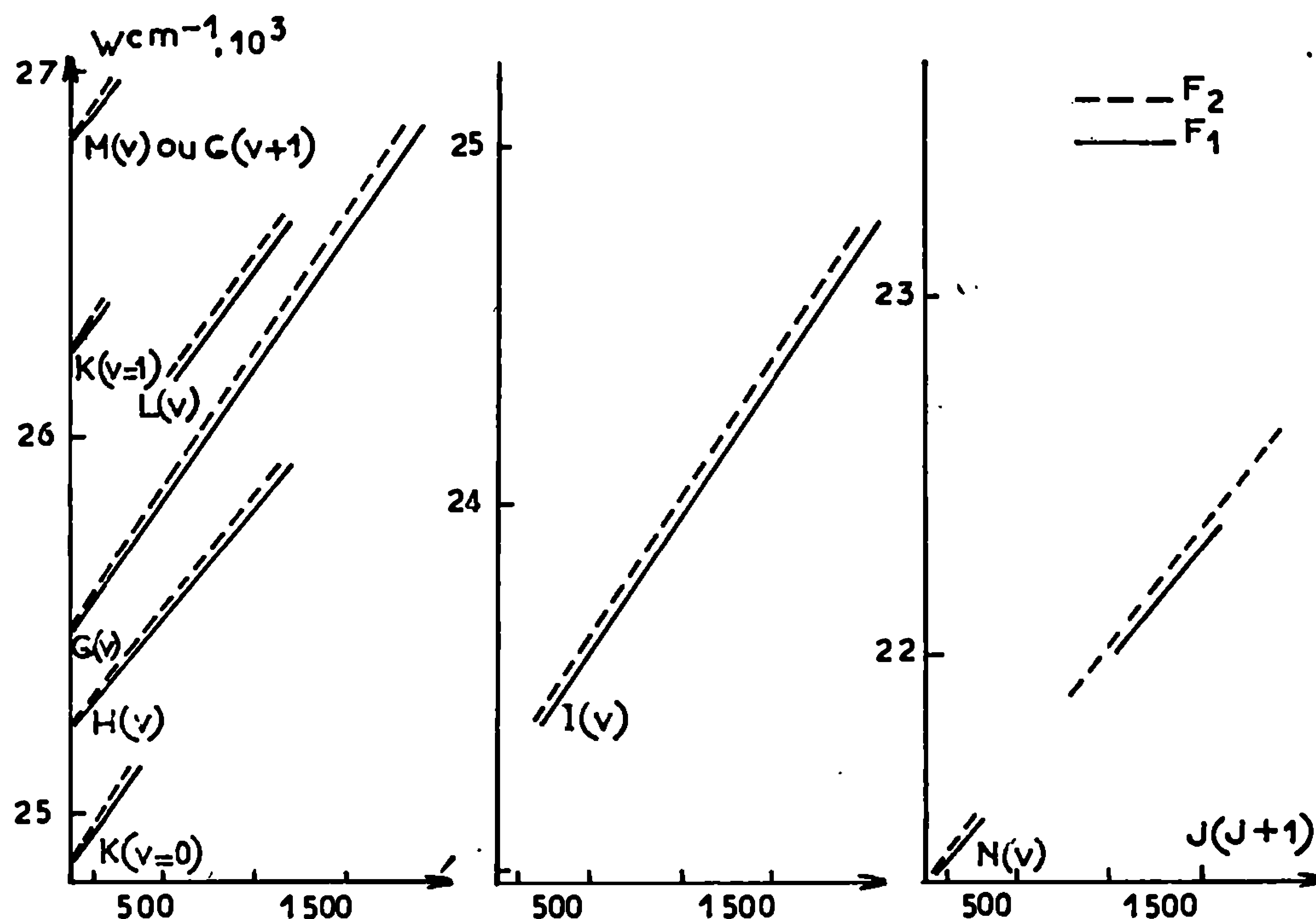


Fig. 2. — Diagramme énergétique des nouveaux états transitant avec l'état $B^2\Sigma^+$.

sant intervenir la composante F_2 possèdent une intensité normale; celle-ci décroît ensuite brusquement puis redevient régulière à N = 34. Les raies mettant en jeu F_1 ne réapparaissent assez faiblement que pour les niveaux N = 31 à N = 38 (tableau et spectre). Ce phénomène semble analogue à celui rencontré pour le niveau 0 de l'état $B^2\Sigma$ de AsO ([3]).

L'attribution des branches aux composantes F_1 ou F_2 est fondée sur le principe d'intensité supérieure des raies faisant intervenir les composantes F_1 pour les premiers niveaux observés. En raison des perturbations et de la prédissociation observées nous pouvons formuler une réserve à cette attribution.

Enfin, nous avons positionné sur un diagramme énergétique en prenant comme origine le niveau $v = 0$, $J = 1/2$ de l'état $B^2\Sigma^+$, les niveaux de tous les états récemment étudiés [([2]), ([4]), ([5]), ([6]), ([7])]. Il faut cependant noter que

ne figurent pas sur ce diagramme les niveaux $v = 0$ et $v = 1$ de l'état E [8] pour lequel nous n'avons pas encore effectué d'analyse rotationnelle.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) H. GUENEBAUT, C. COUET et B. COQUART, *J. Chim.-Phys*, 7-8, 1966, p. 969.
(2) B. COQUART, NGO TUAN ANH, C. COUET et H. GUENEBAUT, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 776.
(3) J. H. CALLOMON et J. E. MORGAN, *Proc. Phys. Soc.*, 86, 1965, p. 1091.
(4) B. COQUART, NGO TUAN ANH, C. COUET et H. GUENEBAUT, *Comptes rendus*, 269, série B, 1969, p. 1242.
(5) B. COQUART, NGO TUAN ANH, C. COUET et H. GUENEBAUT, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 150.
(6) B. COQUART, NGO TUAN ANH, C. COUET et H. GUENEBAUT, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 1227.
(7) B. COQUART, NGO TUAN ANH, C. COUET et H. GUENEBAUT, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1702.
(8) K. DRESSLER, *Helv. Phys. Acta*, 28 nos 5 et 6, 1955, p. 563.

(Laboratoire de Chimie physique et Spectroscopie moléculaire, Faculté des Sciences, Moulin de la Housse, 51-Reims, Marne.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'analyse vibrationnelle du système* $A(^2\Pi_{(a)}r)$ — $X(^2\Pi_{(a)}r)$ *de* NSe. *Étude des deux sous-systèmes et mise en évidence de fortes perturbations vibrationnelles dans le sous-système* 3/2. Note (*) de MM. **Dominique Daumont, Alain Jenouvrier** et **Bernard Pascat**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse vibrationnelle des deux sous-systèmes

$$A(^2\Pi_{1/2}) — X(^2\Pi_{1/2}) \quad \text{et} \quad B(^2\Pi_{3/2}) — X(^2\Pi_{3/2})$$

est réalisée en comparant les spectres de $^{14}N^{80}Se$ et $^{15}N^{80}Se$. Cette étude nous permet d'élaborer un diagramme énergétique où ces deux sous-systèmes appartiendraient à un seul et même système $A'(^2\Pi r(a))$ — $X(^2\Pi r(a))$. Divers arguments conduisent à rattacher les progressions $v' = 2,3$ et 4 d'un supposé troisième sous-système 3/2 au sous-système $A(^2\Pi_{3/2})$ — $X(^2\Pi_{3/2})$.

Nous avons réalisé l'analyse vibrationnelle de plusieurs bandes de deux sous-systèmes de NSe dénommés

$$A(^2\Pi_{1/2}) — X(^2\Pi_{1/2}) \ (^1) \quad \text{et} \quad B(^2\Pi_{3/2}) — X(^2\Pi_{3/2}) \ (^2)$$

et précisé les valeurs des constantes de vibration de l'état fondamental ainsi que le $\Delta G_{1/2}$ du sous-état A. Dans le même domaine spectral nous observions d'autres bandes que nous avons attribuées à des progressions $v' = 2$, 3 et 4 d'un sous-système $(^2\Pi_{3/2})$ — $X(^2\Pi_{3/2})$ [3]. L'objet de la présente Note est :

Tableau I.

(a)	v''. v'...	0.	1.	2.
	ΔG′ moy. (cm⁻¹).	656 (0–1)	646 (1–2)	
	0.......	–	24 864,5	–
947				
	1.......	23 258,6	23 917,9	–
933				
	2.......	22 326,9	22 984,3	23 623,7 (*)
919				
	3.......	21 404,5	22 061,5	22 710,7
912				
	4.......	20 472,7	21 150,9	21 795,6
903				
	5.......	19 591,9	20 238,9 (*)	20 898,2
884				
	6.......	18 704,5	19 365,8	20 017,0
878				
	7.......	17 826,4	18 478,7 (*)	–
861				
	8.......	–	17 617,8	–

Tableau II.

(a)	v''. v'...	0.	1.
	ΔG′ moy. (cm⁻¹).	613 (0–1)	
	0.......	–	24 374,9
941			
	1.......	22 825,2	23 435,5
932			
	2.......	21 893,7	22 505,1
922			
	3.......	20 972,0	21 584,4
908			
	4.......	20 062,2	20 672,9
897			
	5.......	19 165,2	19 783,8 (*)
888			
	6.......	18 278,1	18 892,4
877			
	7.......	–	18 016,9
863			
	8.......	–	–

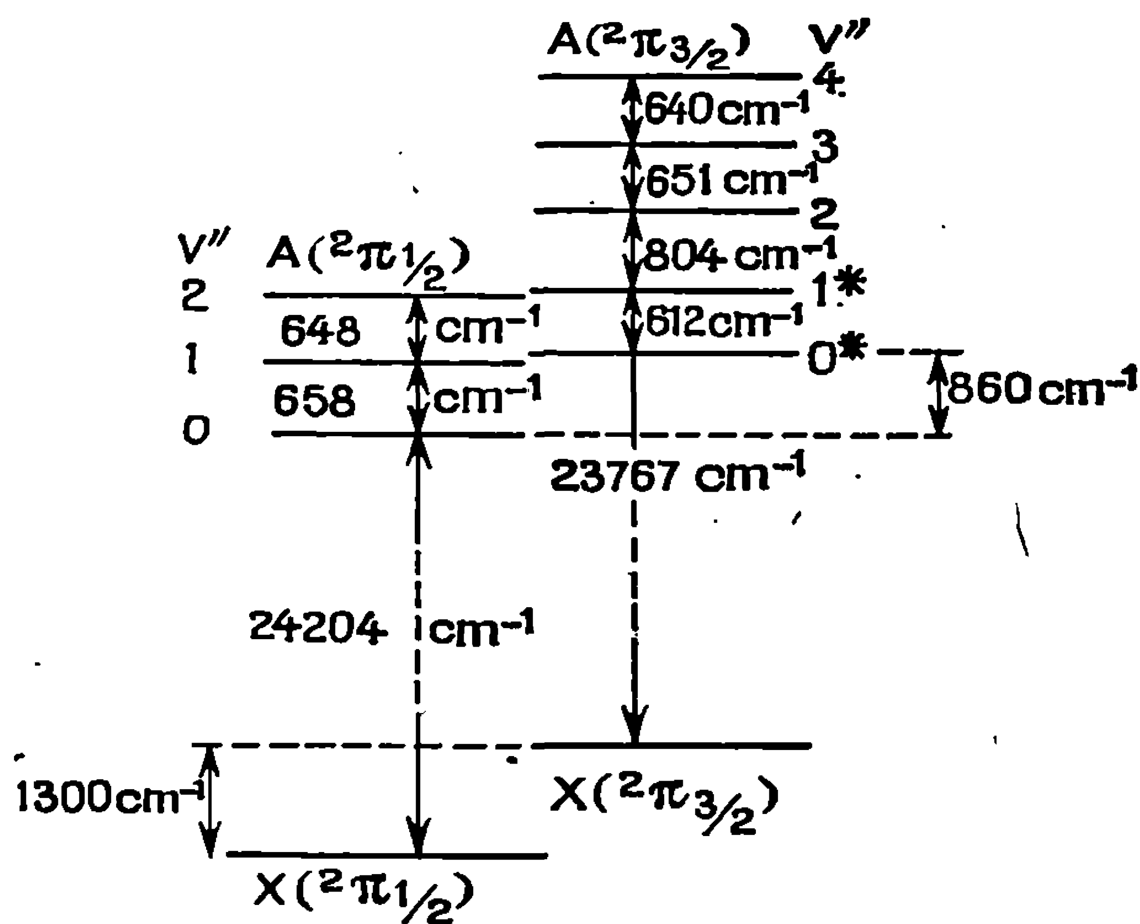
(a) ΔG″ moyenne (cm⁻¹).

(*) Mesure peu précise (faible intensité ou proximité d'impureté).

— de regrouper dans un schéma de Deslandres toutes les bandes observées et de préciser les constantes vibrationelles des états excités ;

— d'essayer de mettre en évidence des relations entre ces divers sous-systèmes.

a. Sous-système A ($^2\Pi_{1/2}$) — X ($^2\Pi_{1/2}$) [1]. — Le schéma (I) de Deslandres regroupe les nombres d'onde des bandes observées de $^{14}N^{80}Se$, et précise les valeurs des ΔG moyens mis en évidence. Nous en déduisons $\omega'_e = 668$ cm^{-1} et $\omega'_e x'_e = 5$ cm^{-1}, les constantes de l'état fondamental étant connues [2]. Le tableau III permet de comparer les valeurs des déplacements isotopiques vibrationnels observés et calculés, et justifie la classification vibrationnelle.



* Niveaux de l'ancien état B.

b. Sous-système anciennement dénommé B ($^2\Pi_{3/2}$) — X ($^2\Pi_{3/2}$) [2]. — Pour $^{14}N^{80}Se$, nous sommes conduits au schéma (II) de Deslandres, et la comparaison entre les déplacements isotopiques observés et calculés est réalisée dans le tableau III.

Discussion. — 1° Il est probable que les progressions $v' = 2$, 3 et 4 du sous-système ($^2\Pi_{3/2}$) — X ($^2\Pi_{3/2}$) [3] fassent partie du sous-système anciennement dénommé B ($^2\Pi_{3/2}$) — X ($^2\Pi_{3/2}$) [2] dont les nouvelles caractéristiques sont regroupées dans le tableau IV. En effet :

— Il est difficile de concevoir théoriquement, pour NSe, la présence de deux sous-systèmes ($^2\Pi_{3/2}$) — X ($^2\Pi_{3/2}$) dans un si petit domaine énergétique, puisque les progressions $v' = 2$ et $v' = 3$ de ces deux sous-systèmes ne seraient alors séparées que de 200 cm^{-1}.

— Nous ne mettons en évidence que les progressions $v' = 0$ et 1 du premier sous-système, et, $v' = 2$, 3 et 4 du deuxième sous-système.

TABLEAU III.

Comparaison des déplacements isotopiques observés et calculés.

Sous-système A ($^2\Pi_{1/2}$) — X ($^2\Pi_{1/2}$).			*Sous-système* A ($^2\Pi_{3/2}$) — X ($^2\Pi_{3/2}$).		
v'-v''.	$\Delta\nu_v^i$ calc. (cm⁻¹).	$\Delta\nu_v^i$ obs. (cm⁻¹).	v'-v''.	$\Delta\nu_v^i$ calc. (cm⁻¹).	$\Delta\nu_v^i$ obs. (cm⁻¹).
0-1	— 31,0	— 30,8	0-1	— 31,0	— 31,8
0-2	— 57,1	— 57,7	0-2	— 57,1	— 55,3
0-3	— 82,6	— 82,0	0-3	— 82,6	— 83,0
0-4	—107,4	—107,4	0-4	—107,4	—106,2
0-5	—131,6	—133,4	0-5	—131,6	—130,1
0-6	—155,1	—154,8	0-6	—155,1	—155,0
1-1	— 12,4	— 13,4	0-7	—178,0	—177,6
1-2	— 38,5	— 37,7	1-0	+ 14,4	+ 14,0
1-3	— 64,0	— 62,4	1-1	— 12,4	— 14,0
1-4	— 88,8	— 87,4	1-2	— 38,5	— 39,3
1-6	—136,5	—132,7	1-3	— 64,0	— 64,6
			1-5	—113,0	—111,2
			1-6	—136,5	—141,1
			1-7	—159,4	—159,3

TABLEAU IV.

Regroupant les constantes du sous-état A ($^2\Pi_{3/2}$).

ΔG.	cm⁻¹.	v.	B_v(cm⁻¹).
1/2	613 ± 1	0	0,4175 ± 0,001
3/2	803 ± 2	1	0,424 ± 0,001
5/2	653 ± 2	2	0,417 ± 0,001
7/2	639* ± 2	–	–

Dans ces conditions, cet unique sous-système ($^2\Pi_{3/2}$) — X ($^2\Pi_{3/2}$) serait affecté de fortes perturbations vibrationnelles et même rotationnelles (tableau IV).

2° Les sous-systèmes A ($^2\Pi_{1/2}$) — X ($^2\Pi_{1/2}$) et B ($^2\Pi_{3/2}$) — X ($^2\Pi_{3/2}$) appartiennent probablement à un seul et même système appelé désormais A ($^2\Pi_a$) — X ($^2\Pi_a$) dont le diagramme énergétique est représenté sur la figure. Si on admet que la valeur de la constante d'interaction spin-orbite (A) de l'état fondamental est de l'ordre de 1300 cm⁻¹ (valeur estimée théoriquement et A″ de AsO = 1026 cm⁻¹), nous serions conduits à une valeur A′ de l'ordre de 860 cm⁻¹ pour l'état excité. Plusieurs arguments peuvent justifier cette interprétation :

— Il est difficile de concevoir la présence de deux états excités $^2\Pi$(A et B) dans un même domaine énergétique, dont l'un conduirait à une transition A($^2\Pi_{1/2}$) — X($^2\Pi_{1/2}$) et l'autre à B($^2\Pi_{3/2}$) — X($^2\Pi_{3/2}$) à l'exclusion des autres transitions soit A($^2\Pi_{3/2}$) — X($^2\Pi_{3/2}$) et B($^2\Pi_{1/2}$) — X($^2\Pi_{1/2}$) respectivement.

— Les constantes rotationnelles des deux sous-états excités sont très voisines et cohérentes avec l'hypothèse d'un seul et même état.

— La valeur de la constante A′ est plausible.

— Les valeurs différentes des constantes vibrationnelles se justifient par le fait que le sous-état $A(^2\Pi_{3/2})$ semble être fortement perturbé, cette perturbation expliquant l'excitation des niveaux v' de 0 à 4 du sous-système 3/2 contrairement au sous-système 1/2 pour lequel seuls les niveaux $v' = 0$, 1 et 2 sont excités.

Cette interprétation semble satisfaisante. Toutefois, on peut émettre certaines réserves dans la mesure où son point de départ repose sur l'étude des déplacements isotopiques alors que les niveaux 1 et 2 de $A^2\Pi_{3/2}$ sont fortement perturbés.

Nous poursuivons actuellement nos recherches sur ce système (étude rotationnelle de bandes $1 - v''$, $2 - v''$ et $3 - v''$ de $A^2\Pi_{3/2} - X^2\Pi_{3/2}$). En particulier, l'étude actuellement entreprise de spectres obtenus à partir d'isotope enrichi (^{80}Se) nous permettra de clarifier nos spectres et de vérifier la validité de notre interprétation.

Enfin, d'autres systèmes de NSe, localisés de 2 700 à 4 200 Å, sont actuellement étudiés.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) B. Pascat, D. Daumont, A. Jenouvrier et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 269, série B, 1969, p. 1309.

(2) B. Pascat, D. Daumont, A. Jenouvrier et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 20.

(3) D. Daumont, A. Jenouvrier, B. Pascat et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 120.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Structure moléculaire et Spectroscopie,
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse,
B. P. n° 347,
51-*Reims, Marne.*)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Étude d'équilibres de phases dans les systèmes* Ni-Nb-W *et* Ni-W. Note (*) de Mme **Colette Allibert**, MM. **Alain Wicker**, **Jean Driole** et **Étienne Bonnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de deux sections isothermes du système ternaire Ni-Nb-W à 1800 et 1900°C a conduit les auteurs à proposer un nouveau tracé pour le diagramme de phases binaire Nb-W entre 1400 et 2 100°C.

Au cours de précédents travaux [(1), (2)], nous avons indiqué une nouvelle mise en œuvre de la méthode classique de partage pour la détermination à haute température, de sections isothermes dans le système Cu-Nb-W.

TABLEAU I.

Section à 1800°C.

Composition globale en atomes %.			Phase liquide en atomes %.			Phase solide en atomes %.		
Ni.	Nb.	W.	Ni.	Nb.	W.	Ni.	Nb.	W.
70	0	30	72	0	27,8	∼ 1	0	99
70	10	20	72,75	10,25	17	∼ 1	< 1	98
70	20	10	69,9	20,16	9,94	< 2	3	95
60	30	10	60,8	30,7	8,5	< 2	11	87
50	40	10	52,5	41	6,5	< 2	23,5	74,5
40	45	15	45,1	48	6,9	< 2	34	64
40	50	10	–	–	–	< 2	43	55
20	65	10	30,15	63,1	6,75	< 2	67	31
20	70	5	23,9	71,3	4,8	< 2	87	11
22,2	77,8	0	26,4	73,6	0	∼ 2	98	0

Cette méthode, reprise pour l'étude du système Ni-Nb-W, a donné lieu au tracé de deux sections isothermes à 1800 et 1900°C (tableaux I et II, *fig.* 1 et 2). Un vaste domaine biphasé a ainsi été mis en évidence.

TABLEAU II.

Section à 1900°C.

Composition globale en atomes %.			Phase liquide en atomes %.			Phase solide en atomes %.		
Ni.	Nb.	W.	Ni.	Nb.	W.	Ni.	Nb.	W.
51,1	0	48,9	67,5	0	32,5	∼ 1,2	0	98,8
65	15	20	68,7	15,4	15,9	∼ 1	< 1	99
60	20	20	67,3	20,85	11,85	∼ 1	2,5	96,5
50	30	20	54,8	32,6	12,6	∼ 1	10	89
40	40	20	47,3	41,5	11,2	∼ 1	26	73
30	50	20	40,2	51,3	8,51	∼ 1	39	60
35	55	10	37,4	56,6	6	∼ 1	46	53
30	60	10	–	–	–	∼ 1	65	34
30	65	5	29,3	65,92	4,77	–	–	–
20	70	10	–	–	–	∼ 1	74	25
20,6	79,4	0	21,22	78,78	0	∼ 2	98	0

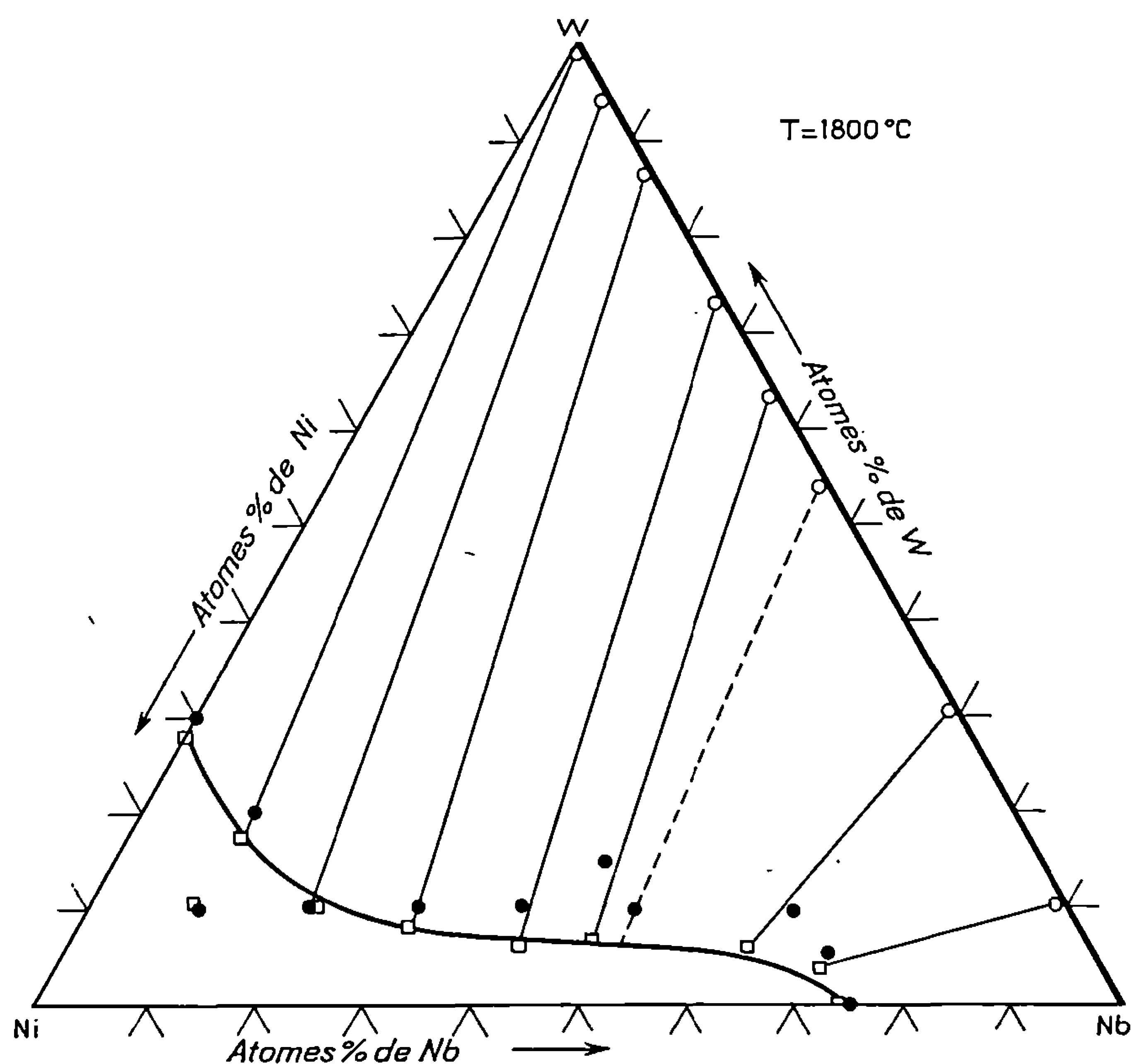


Fig. 1.

● Composition globale; ○ Phase solide; □ Phase liquide.

TABLEAU III.

Système Ni-W (*entre* 25 *et* 100 at. % W).

Séparation des phases.			Analyse thermique (température de transformation °C).		
Température (°C).	Liquidus (at. % W).	Solidus (at. % W).	At. % W.	I.	II.
1600	23,94	98,8	25	1600	1495
1700	24,64	–	30	1860	1500
1800	27,80	–	31,3	1880	1500
1850	27,21	–			
1900	32,50	–			
2000	34,17	98,78			
2080	36,38	98,65			

I : Liquidus;
II : Palier péritectique.

Du côté du binaire Ni-Nb, les limites obtenues sont en accord avec les résultats publiés dans une Note précédente ([3]).

Par contre, l'absence de données dans le système binaire Ni-W au-delà de 25 at. % de W ([4]) nous a incités à étudier cette partie du diagramme

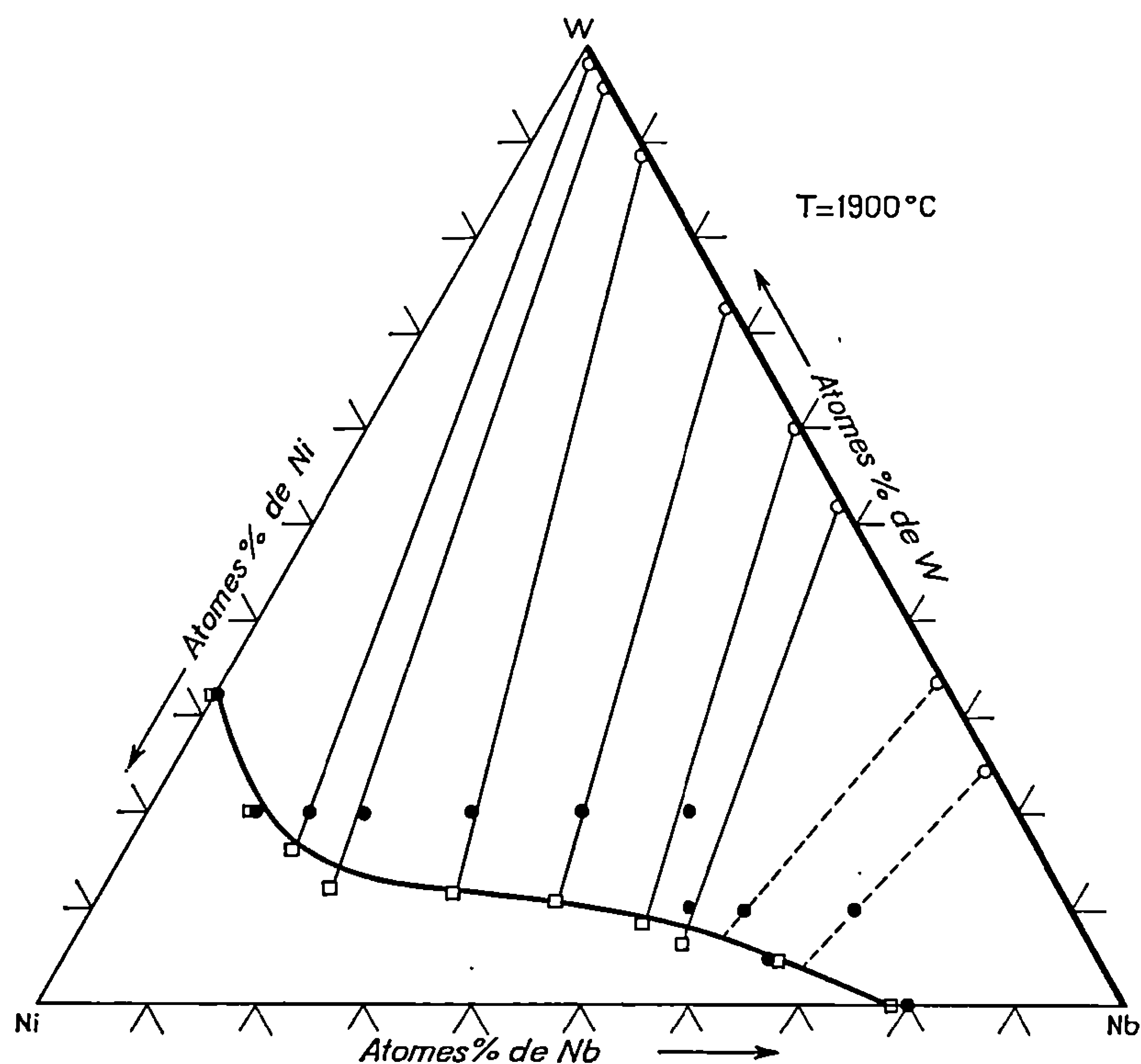


Fig. 2. — ● Composition globale; ○ Phase solide; □ Phase liquide.

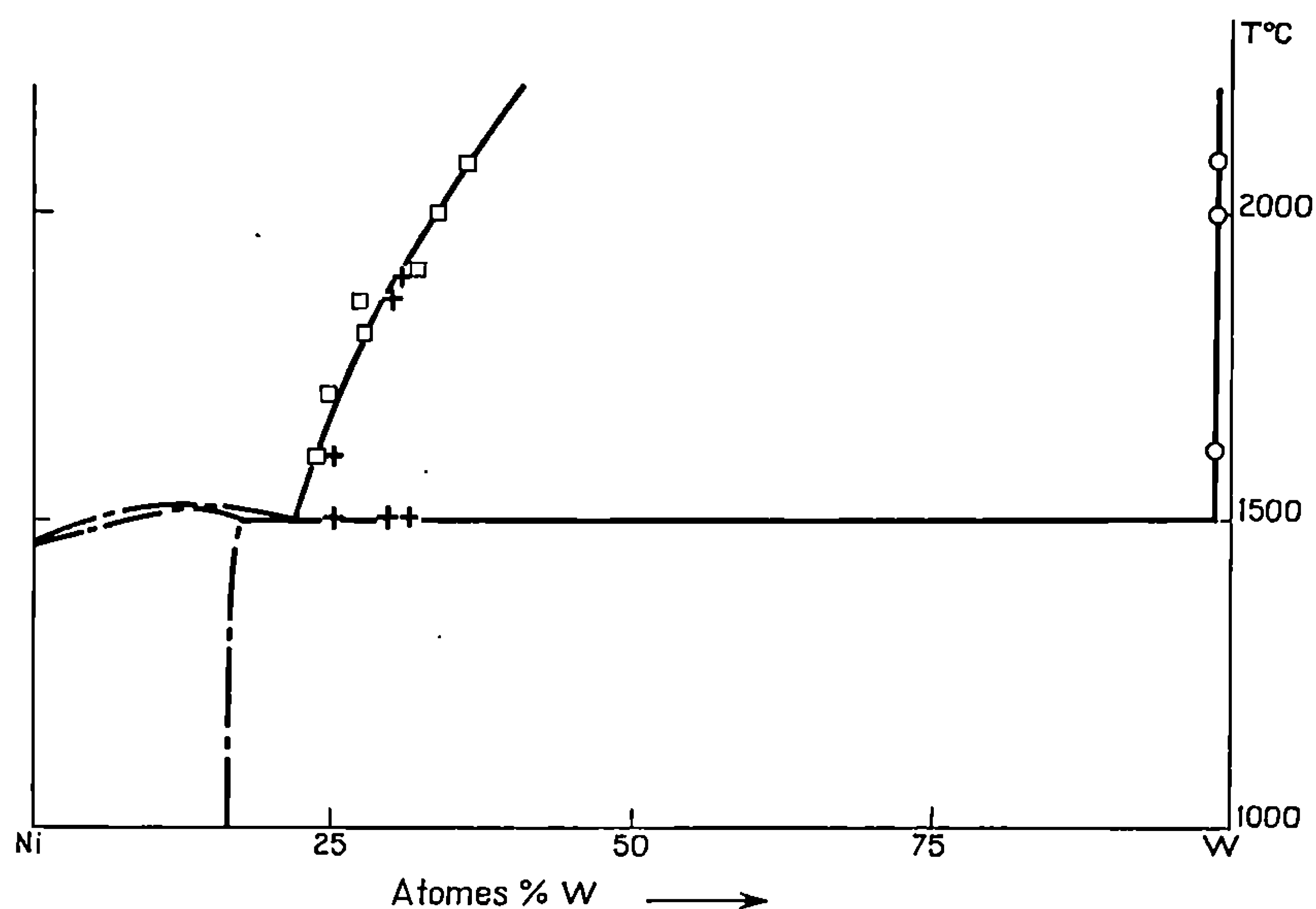


Fig. 3. — Séparation des phases. □ Phase liquide : analyse chimique; ○ Phase solide : analyse microsonde. + Analyse thermique; – — d'après Hansen.

entre 1400 et 2100°C. Les résultats du tableau III sont reportés sur la figure 3.

Les points expérimentaux ont été obtenus par analyse des phases liquide et solide séparées électromagnétiquement avant trempe. Quelques

alliages, étudiés par analyse thermique, ont fourni des résultats en bon accord avec ceux issus de la méthode précédente.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

(1) C, ALLIBERT, J. DRIOLE et E. BONNIER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2277.

(2) C. ALLIBERT, A. WICKER, J. DRIOLE et E. BONNIER, *Rev. int. Htes. Tempér. et Réfract.*, 7, 1970.

(3) A. WICKER, C. ALLIBERT, J. DRIOLE et E. BONNIER, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 273.

(4) M. HANSEN, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1958.

(*Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S., E.N.S.E.E.G., 18, rue Hoche, 38-Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par diffusion de la lumière du poly-*L*-glutamate de benzyle et du poly-*DL*-glutamate de benzyle dans les mélanges acide dichloracétique-chloroforme.* Note (*) de M. **Claude Strazielle**, Mlle **Claude Dufour** et Mme **Ève Marchal**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude des phénomènes d'adsorption préférentielle présentés par les formes chaîne et hélice du poly-L-glutamate de benzyle et du poly-DL-glutamate de benzyle, réalisée dans les mélanges acide dichloracétique-chloroforme en fonction de la composition du mélange.

On sait que les systèmes ternaires constitués par un polymère en solution dans un mélange de solvants présentent un phénomène d'adsorption préférentielle de l'un des deux solvants par le polymère. Cet effet est fonction de plusieurs facteurs comme, par exemple, la composition du mélange de solvants et la structure du polymère. Dans une première Note [1], nous avons reporté certains résultats obtenus par diffusion de la lumière pour le poly-L-glutamate de benzyle dans quelques mélanges de solvants lors de la transition hélice-chaîne induite par une variation de la température. Le changement de conformation s'accompagne d'une variation très importante de l'adsorption préférentielle. Dans cette Note, nous compléterons cette étude en montrant comment varie l'adsorption préférentielle pour les formes hélice et chaîne de deux polypeptides en fonction de la composition du mélange de solvants et de la température pour le système acide dichloracétique (ADC)-chloroforme ($CHCl_3$).

La méthode qui permet la détermination du coefficient d'adsorption préférentielle α a été décrite par ailleurs [2]. Rappelons que pour les mélanges de solvants, on obtient une quantité dite masse apparente M_w^* qui est fonction du coefficient α. Si x_1 est le nombre de molécules du solvant 1 de volume molaire V_1 adsorbées par une molécule de polymère de masse M, on a

$$\alpha = \frac{x_1}{M} V_1.$$

Les deux polypeptides que nous avons étudiés sont deux polyglutamates de benzyle :

— Le poly-L-glutamate de benzyle ($60\,000 < M_w < 100\,000$) qui présente la transition hélice-chaîne à température ambiante lorsque le pourcentage en ADC dans le mélange atteint 70 %.

— Le poly-DL-glutamate de benzyle polymérisé dans le benzène [3] ($M_w = 82\,000$). Le pourcentage en ADC nécessaire pour obtenir le changement de conformation à température ambiante a été déterminé par visco-

sité [4] et par adsorption dipolaire [5] car pour ce polymère optiquement inactif il est impossible d'utiliser le pouvoir optique rotatoire. La faible valeurs (13 %) montre que l'édifice hélicoïcal est moins stable que celui du PLGB.

Dans tout ce qui suit, l'ADC est choisi comme solvant 1 et le coefficient α sera relatif à l'adsorption de ce solvant. Les valeurs du coefficient α déterminées dans les domaines respectifs d'existence des formes hélice et chaîne sont rassemblées dans le tableau, nous y avons fait figurer aussi les valeurs de l'incrément d'indice *dn/dc*. La figure 1 représente les variations de α en fonction de la composition du mélange définie par la fraction en volume u_1 de l'ADC.

A. *Cas du poly*-L-*glutamate de benzyle* (PLGB). — Pour la forme hélice ($0 \leqq u_1 < 0,70$), on constate d'abord une valeur positive de α dès

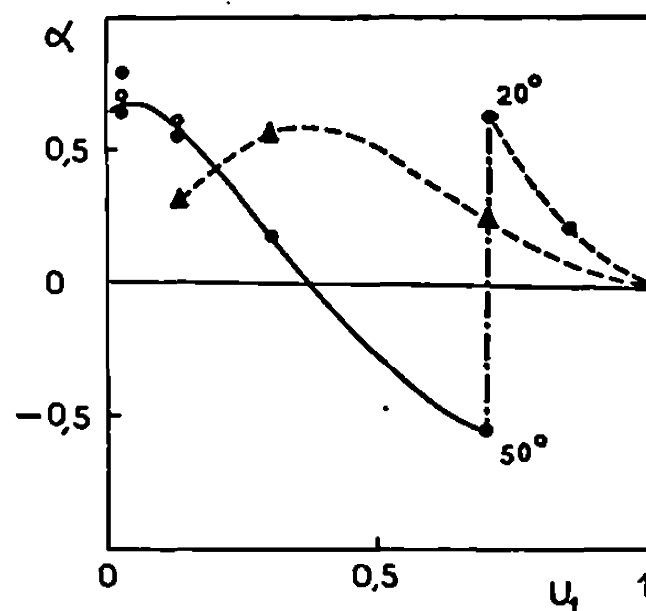


Fig. 1. — Variation du coefficient en fonction de la composition du mélange ADC-$CHCl_3$ pour le PLGB et le PDLGB (u_1 : fraction en volume de l'ADC).

PLGB { ● sans formamide, ○ + 0,5 % de formamide;
PDLGB : ▲
- - - - - - forme chaîne,
——— forme hélice,
—·—·— transition hélice-chaîne (induite thermiquement).

la présence de quelques pour-cent d'ADC dans le chloroforme. Nous avons vérifié que l'intensité de la lumière diffusée pour $u_1 = 0,05$ et $0,13$ n'est pas modifiée quand on ajoute un agent de destruction des aggrégats du polypeptide (0,5 % de formamide). On observe bien une adsorption préférentielle de l'acide par le PLGB sous forme hélice dans ce domaine de composition. Ce résultat est en bon accord avec des mesures de chaleur de dissolution du PLGB dans le mélange ADC-dichloréthane qui ne s'expliquent que par une forte adsorption de l'acide par le polypeptide [6]. Le coefficient α décroît ensuite quand u_1 croît, puis s'annule pour $u_1 = 0,37$. Au-delà de cette composition, le chloroforme est adsorbé jusqu'au moment où le PLGB change de conformation $u_1 = 0,7$). Pour la forme chaîne ($u_1 > 0,7$), on observe une décroissance du coefficient α relatif à l'acide dichloracétique.

B. *Cas du poly-*DL*-glutamate de benzyle* (PDLGB). — Pour la composition $u_1 = 0{,}13$ où la transition est obtenue par variation de la température, on constate, comme pour le PLGB, une adsorption préférentielle de l'acide pour la forme hélice; de plus, le changement de conformation a lieu sans variation significative de l'adsorption préférentielle. Pour la forme chaîne ($0{,}13 < u_1 \leq 1$), α est toujours positif et passe par un maximum au voisinage de $u_1 = 0{,}35$.

VARIATION DU SECOND COEFFICIENT DU VIRIEL LORS DE LA TRANSITION HÉLICE-CHAINE. — Comme nous venons de le montrer, l'adsorption préférentielle de l'acide par le PDLGB pour $u_1 = 0{,}13$, ne varie pas quand on

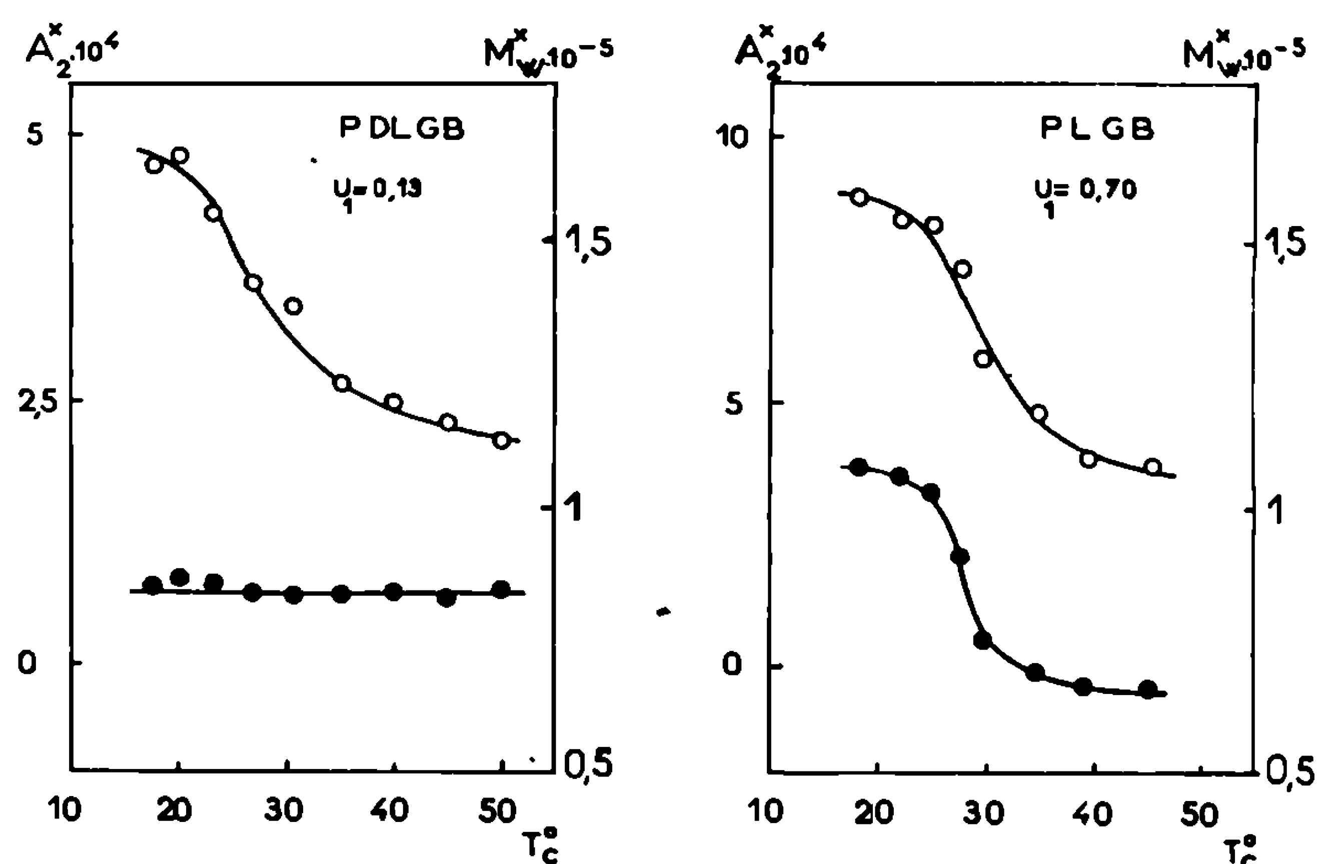


Fig. 2. — Variations de la masse moléculaire apparente M_w^*(●) et du second coefficient du viriel apparent A_2^*(o) lors de la transition hélice-chaîne du PDLGB et du PLGB (M_w = 8 5000).

passe de la forme hélice à la forme chaîne; par contre, la quantité A_2^* (²) montre une brusque variation analogue à celle observée dans l'étude des valeurs de la constante diélectrique de ce système placé dans les mêmes conditions. Si l'on compare ces variations de A_2^* avec celles obtenues pour la transition du PLGB à $u_1 = 0{,}7$, on constate une similitude de ces deux courbes (*fig.* 2). On peut en déduire que la transition du PDLGB a lieu dans un domaine de température aussi étroit que pour le PLGB.

La comparaison de ces deux échantillons, l'un de PLGB, l'autre de PDLGB, de masses voisines montre qualitativement certaines analogies dans leur comportement. En fait, comme les domaines de stabilité de ces deux polypeptides sous forme hélice et sous forme chaîne sont assez différents, il est difficile de comparer aussi bien les valeurs de α que celles de A_2^* pour une forme donnée à même composition du solvant. Il semble pourtant que l'adsorption par ces deux polypeptides soit assez différente; elle est toujours supérieure pour le PLGB quand les deux polymères se présentent

TABLEAU.

Variations du coefficient d'adsorption préférentielle α pour le PDLGB et le PLGB suivant la composition u_1 *du mélange* ADC-$CHCl_3$ (F : formamide).

Polypeptide.	u_1.	Forme.	$\frac{dn}{dc}$.	$\frac{M^*}{M}$.	α.
PDLGB....	0,13	Chaîne 20°C	0,101	1,12	0,32
		Hélice 50	0,101	1,12	0,32
	0,30	Chaîne 20	0,099	1,24	0,58
	0,70	» 20	0,093	1,1	0,24
PLGB......	0,05	Hélice 20	0,102	1,24-1,36	0,65-0,83
	0,05 + F	» 20	0,102	1,28	0,70
	0,13	» 20	0,101	1,21	0,55
	0,13 + F	» 20	0,101	1,25	0,63
	0,30	» 20	0,099	1,07	0,18
	0,70	Chaîne 20	0,093	1,27	0,61
		Hélice 50	0,093	0,78	—0,58
	0,85	Chaîne 20	0,090	1,08	0,20

sous la forme chaîne. Ceci pourrait indiquer que les interactions ne dépendent pas uniquement de la nature chimique des polymères étudiés mais aussi de leur stéréorégularité et de leur conformation, ce qui laisse entrevoir que l'étude de l'adsorption préférentielle pourrait être une méthode de caractérisation des conformations.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) E. MARCHAL et C. STRAZIELLE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 135.
(2) C. STRAZIELLE et H. BENOIT, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 675.
(3) G. SPACH, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 543.
(4) H. BENOIT, L. FREUND et G. SPACH, *Poly-α-Amino-Acids*, édité par G. D. Fassman, M. Dekker, Inc., Vol. 1, 1967, New York, p. 146.
(5) E. MARCHAL, C. DUFOUR et G. SPACH (à paraître).
(6) G. GIACOMETTI et A. TUROLLA, *Z. Physik. Chem.*, Neue Folge, 51, 1966, p. 108.

(*C. N. R. S.*,
Centre de Recherches sur les Macromoléculaires,
6, *rue Boussingault*,
67-*Strasbourg*, *Bas-Rhin*.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Le système binaire eau-formiate de thallium. Diagramme des équilibres liquide-solide. Étude radiocristallographique du sel anhydre.* Note (*) de Mmes **Marie-José Boinon**, **Claude Caranoni**, MM. **Roland Favier**, **Albert Sebaoun** et **Aymond Tranquard**, présentée par M. Jean Wyart.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système binaire eau-formiate de thallium est entièrement tracé. Il présente une grande analogie avec celui du système eau-acétate de thallium. Aucun hydrate ne se manifeste. Une transformation allotropique du formiate thalleux apparaît à 98,7°C, très près de la fusion qui intervient à 101,0°C. Entre ces températures, la variété stable correspond à des cristaux liquides. Le formiate de thallium cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace *Imam* ou $I\,2_1 2_1 2_1$; 4 molécules par maille; $a = 6{,}73$ Å, $b = 5{,}94$ Å, $c = 7{,}82$ Å.

Le système binaire eau-formiate de thallium n'a fait l'objet, jusqu'à présent, que d'une étude fragmentaire de Taft et Horsley ([1]) qui ont déterminé les courbes de liquidus du système jusqu'à 60°C en mesurant les points de congélation commençante des solutions. Par contre, aucune donnée d'ordre cristallographique concernant le sel anhydre n'était connue.

Nous avons entrepris l'étude du formiate de thallium d'une manière analogue à celle de l'acétate de thallium ([2]) en faisant appel à l'analyse radiocristallographique, à l'analyse thermique directe et différentielle et aux mesures de solubilité isothermes.

Le formiate de thallium est préparé à partir du métal très pur (99,999 % en Tl) dans les mêmes conditions que l'acétate ([3]). L'obtention de monocristaux, nettement plus facile que dans le cas de l'acétate, se fait par la même technique ([2]).

Les valeurs de la solubilité du sel dans l'eau, exprimées en pourcentage pondéral de $TlHCO_2$ dans la solution, sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

T (°C).	$TlHCO_2$ (%).	T (°C).	$TlHCO_2$ (%).	T (°C).	$TlHCO_2$ (%).
— 2	15,4	—15	70,9	30	88,9
— 4	27,0	—10	74,4	35	90,3
— 6	36,0	— 5	76,6	40	91,5
— 8	46,7	0	79,4	50	93,4
—10	53,6	5	81,2	60	95,2
—12	60,1	12	83,8	70	96,4
—15	66,8	20	86,5	85	98,3

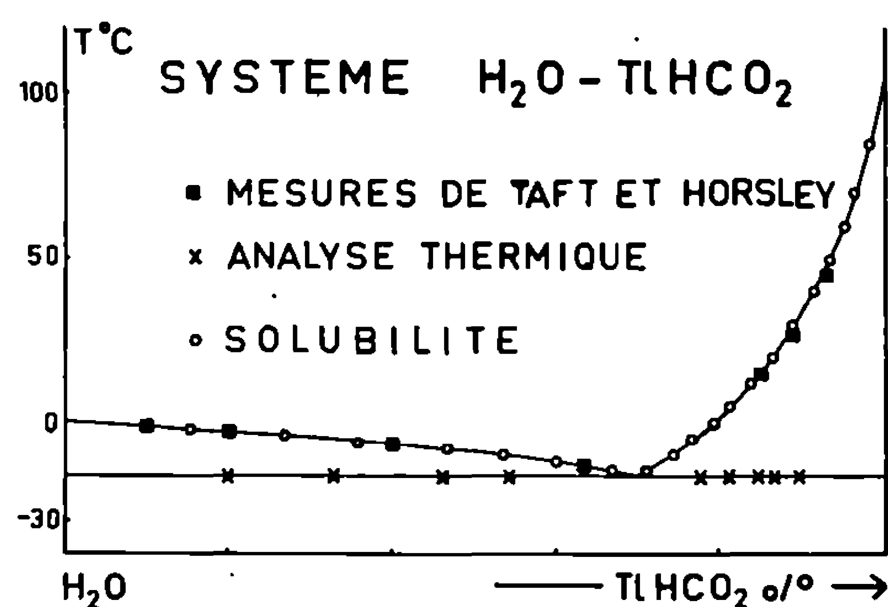
Le dosage de la solution saturée est effectué par une méthode dérivée de celle de Zintl et Rienacker ([4]). Les résultats obtenus concordent bien,

dans la zone où ils se recoupent, avec les mesures de congélation commençante de Taft et Horsley ([1]).

L'étude du système est complétée par des mesures d'analyse thermique sous agitation intense réalisées avec un appareil déjà décrit ([5]).

Le diagramme des équilibres liquide-solide est présenté sur la figure. Aucun hydrate ne se manifeste. On n'observe aucune miscibilité à l'état solide. C'est un système à eutectique simple de coordonnées : 70,0 % $TlHCO_2$; — 16,4°C.

La température de fusion d'un produit étuvé pendant plusieurs jours sous vide élevé se situe à 101,0°C. A 98,7°C, une transformation allotro-



pique se manifeste par un palier, très important sur les courbes d'analyse thermique au refroidissement. Entre 98,7°C et la fusion, à 101,0°C, se trouve le domaine de stabilité de la variété haute température du formiate thalleux. Cette variété présente les caractères optiques et mécaniques des cristaux liquides. Il y a donc une grande analogie avec l'acétate ([2]) à ceci près que la variété correspondante de l'acétate thalleux ne paraît pas posséder de domaine de stabilité et est métastable à toute température par rapport à la variété cristallisée à basse température. On a également une certaine analogie avec le carbonate thalleux ([6]).

Les cristaux de formiate de thallium se présentent sous forme de longues aiguilles translucides et incolores; quatre faces sont en zone avec la direction d'allongement et les angles dièdres qu'elles déterminent, déduits de mesures goniométriques sont égaux deux à deux et mesurent 105°30′ et 74°30′ respectivement. Ces quatre faces appartiennent à la même forme, la seule qui soit développée sur les cristaux; il s'agit du prisme orthorhombique d'indices (011).

L'étude aux rayons X par diagramme de Laue en transmission a confirmé la symétrie orthorhombique. Les paramètres retenus, déterminés d'abord

par la méthode du cristal tournant ou oscillant et affinés par indexation du diagramme de poudres sont les suivants :

$$a = 6,73 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$b = 5,94 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$c = 7,82 \pm 0,01 \text{ Å}.$$

Les clichés des plans réciproques ($h0l$), ($hk0$), ($hk1$), ($hk2$) et ($hk3$) réalisés par précession conduisent aux conditions de réflexion :

hkl : $h + k + l = 2n$,
$hk0$: $(h + k = 2n)$,
$h0l$: $h = 2n$ $(l = 2n)$,
$0kl$: $(k + l = 2n)$,
$h00$: $(h = 2n)$,
$0k0$: $(k = 2n)$,
$00l$: $(l = 2n)$.

Ces conditions déterminent les groupes spatiaux I*ma*2, I $2_1 2_1 2_1$ et I*mam*. La considération des nombres de positions équivalentes dans chacun des groupes ne permet pas de lever l'indétermination, mais les tests piézoélectriques, effectués suivant les trois directions paramétriques étant négatifs, il en résulte une plus grande présomption pour les groupes spatiaux I $2_1 2_1 2_1$ et I*mam*.

La densité mesurée étant 5,2, la maille élémentaire contient quatre molécules $TlHCO_2$ (densité calculée : 5,33).

TABLEAU II.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	$h\ k\ l.$	$\frac{I}{I_0}$.	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	$h\ k\ l.$	$\frac{I}{I_0}$.
4,746.......	4,736	0 1 1	4	1,900.......	1,902	1 3 0	10
4,462.......	4,463	1 1 0	75	1,850.......	1,850	3 1 2	15
3,910.......	3,909	0 0 2	25	1,789.......	1,790	1 1 4	20
3,368.......	3,364	2 0 0	25	1,746.......	1,746	3 2 1	2
2,980.......	2,976	0 2 0	35	1,709.......	1,711	1 3 2	15
2,941.......	2,938	1 1 2	100	1,690.......	1,690	2 0 4	7
2,744.......	2,744	2 1 1	1	1,684.......	1,682	4 0 0	4
2,570.......	2,570	1 2 1	1	1,670.......	1,670	2 3 1	2
2,553.......	2,550	2 0 2	30	1,633.......	1,634	0 2 4	7
2,366.......	2,368	0 2 2	25	1,544.......	1,545	4 0 2	5
2,228.......	2,228	2 2 0	25	1,484.......	1,487	0 4 0	5
2,100.......	2,099	3 1 0	15		1,486	3 3 0	
1,953.......	1,955	0 0 4	7	1,468.......	1,470	2 2 4	8
1,936.......	1,936	2 2 2	20	1,463.......	1,464	4 2 0	5
1,923.......	1,923	0 3 1	2	1,429.......	1,430	1 4 1	5
					1,429	3 1 4	

Le diagramme de poudres a été réalisé sur diffractomètre avec compteur à scintillation et anticathode de cuivre. Les angles de Bragg relevés ont

été corrigés après passage dans les mêmes conditions d'analyse d'une lame étalon de silicium. Les résultats sont donnés dans le tableau II.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) R. TAFT et L. H. HORSLEY, *The University of Kansas Science Bulletin*, 28, 1942, p. 3.

(2) C. CARANONI, M. J. BOINON, R. FAVIER, L. CAPELLA et A. TRANQUARD, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 673.

(3) A. TRANQUARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2578.

(4) E. ZINTL et G. RIENACKER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 153, 1926, p. 276.

(5) A. TRANQUARD, G. COFFY et M. J. BOINON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 83.

(6) A. TRANQUARD, C. LACASSAGNE, M. J. BOINON, L. CAPELLA et R. COHEN-ADAD, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1111.

(*Laboratoire de Physicochimie minérale, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Lyon,* 69-*Villeurbanne, Rhône*
et *Laboratoire des Mécanismes de la Croissance cristalline, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Marseille Saint-Jérôme, Traverse de la Barasse,* 13-*Marseille,* 13e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réactivités chimiques des différents antimoniates de potassium.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Colin** et **Jean Lefebvre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux facteurs déterminent la réactivité des antimoniates de potassium préparés par chauffage de l'hydrate cristallisé $KSbO_3.2,2\ H_2O$: leur état cristallin aux basses températures ($t < 190°C$) et aux températures élevées ($t > 400°C$), et leur teneur en eau aux températures intermédiaires ($190°C \leq t \leq 400°C$). L'espèce cubique, préparée sous pression de vapeur d'eau, est la moins réactive.

L'analyse thermogravimétrique de l'hydrate cristallisé $KSbO_3.2,2\ H_2O$, jointe à un examen des spectres de rayons X et des spectres infrarouges, a montré [1] que, par élévation graduelle de la température, ce corps se déshydrate partiellement sans changer de structure, puis devient amorphe, et enfin cristallise dans un système rhomboédrique de type ilménite [2] lorsque la déshydratation est terminée. A ces trois antimoniates de potassium, il faut ajouter une espèce cubique anhydre, préparée par Spiegelberg [2] en chauffant pendant 3 semaines à 1000°C un mélange de tétroxyde Sb_2O_4 et de potasse.

Nous nous proposons de caractériser les quatre espèces par leurs réactivités chimiques. Pour cela nous avons mesuré la vitesse avec laquelle ils réagissent sur les iodures en milieu acide ($Sb^{V}_{total} = 10^{-2}$ M, 5.10^{-2} M, HCl = 3 N, température : 25°C), l'iode formé étant constamment réduit par addition de thiosulfate.

Dans cette étude chaque produit a été obtenu en chauffant l'hydrate cristallisé $KSbO_3.2,2\ H_2O$ pendant 3 h à la température indiquée. Après retour à la température ambiante il est soumis à l'action d'un iodure et on mesure la proportion de Sb^{V} réduit en 5 mn.

Le composé « granuleux » $KSbO_3.2,2\ H_2O$ est extrêmement réactif, dans les conditions expérimentales où nous avons opéré, sa réduction ne demande guère plus de 5 mn; cette réactivité n'est pas modifiée par chauffage jusqu'à 180°C. Par contre, elle diminue considérablement entre 180 et 190°C, moins rapidement entre 190 et 400°C, augmente entre 400 et 500°C, puis diminue à nouveau.

Cette variation de réactivité en fonction de la température caractérise les trois espèces précédemment mises en évidence, les deux zones extrêmes, de réactivité maximale, correspondant aux espèces cristallisées et la région intermédiaire, de réactivité minimale, à l'espèce amorphe. On observe

cependant, de manière assez inattendue, que dans la région des températures élevées, au-delà de 500°C, la forme ilménite ne conserve pas une réactivité constante. Ceci peut s'interpréter en remarquant que les paramètres de la maille cristalline diminuent quand la température augmente ($l = 6{,}85$ Å, $\alpha = 46^\circ 14'$ à 550°C; $l = 6{,}81$ Å, $\alpha = 46^\circ 22'$ à 900°C), le rétrécissement de la maille ayant pour effet de la rendre plus difficilement attaquable.

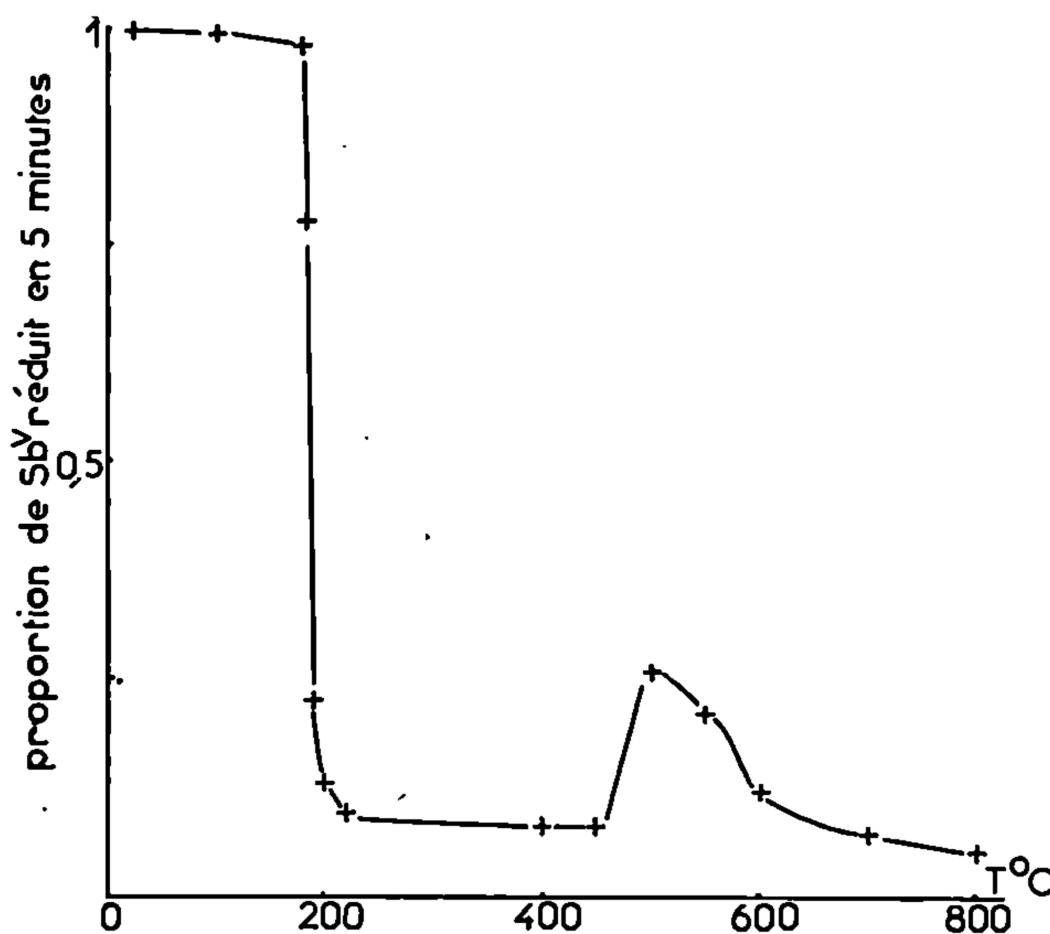


Fig. 1. — Réactivité chimique de $KSbO_3.2{,}2\ H_2O$ chauffé.

Une réactivité élevée ne paraît pas être un caractère constant des antimoniates alcalins cristallisant sous la forme ilménite : par exemple, le sel de sodium est réduit moins rapidement que le sel de potassium. Mais on retrouve, dans ce cas également, une diminution de réactivité accompagnant un rétrécissement de la maille.

Dans la région des basses températures, la réactivité du produit cristallisé reste constante jusqu'à 180°C, malgré une variation légère de sa teneur en eau. Nous avons signalé précédemment ([1]) que, dans tout ce domaine de températures, la perte d'eau n'affecte en rien la structure cristalline du composé; il s'agit donc d'une eau d'adsorption dont le départ ne peut avoir d'incidence sur la stabilité de l'antimoniate, donc sur sa réactivité.

Bien que le départ d'eau principal s'étende de 180 à 210°C, c'est entre 180 et 190°C que l'antimoniate de potassium devient amorphe ([1]). La diminution importante de réactivité qui en résulte permet de suivre de façon assez précise la disparition de l'espèce cristallisée : en effet, le temps nécessaire à sa réduction étant extrêmement court, la proportion de Sb^V réduit au tout début de la réaction nous indique, pour chaque température, les

proportions respectives des espèces en présence (*fig.* 2). Entre 190 et 400°C, la déshydratation progressive de l'espèce amorphe entraîne une nouvelle diminution de réactivité. Le comportement de l'antimoniate de potassium amorphe dans ce domaine de températures le différencie très

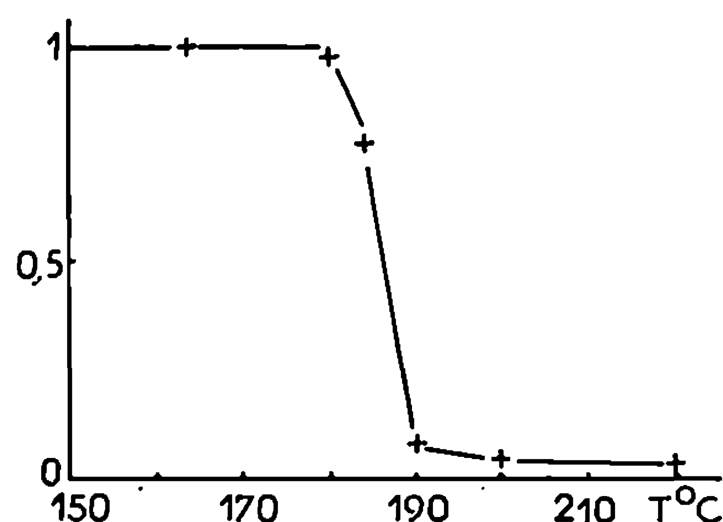


Fig. 2. — Proportion d'espèce cristallisée (d'après les iodométries).

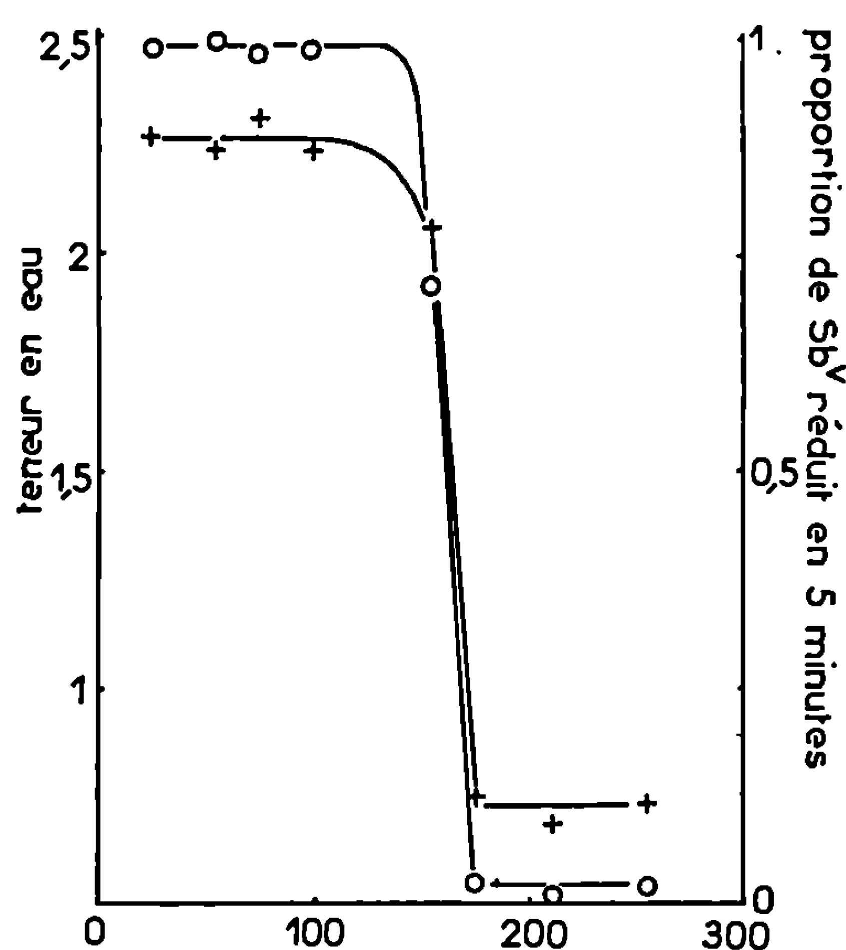


Fig. 3. — Composition (+) et réactivité (O) des composés préparés sous pression de vapeur d'eau.

nettement des sels de sodium, d'argent ou de lithium pour lesquels le passage de l'état cristallisé (hexahydroxoantimoniate) à l'état amorphe n'entraîne qu'une faible diminution de réactivité.

La préparation de l'espèce cubique, décrite par Spiegelberg ([2]), est extrêmement longue et conduit, en fait, à un mélange d'espèces ilménite et cubique. Nous avons préparé cet antimoniate de potassium cubique, plus rapidement et à l'état pur, en chauffant l'antimoniate cristallisé $KSbO_3.2,2\ H_2O$ sous pression de vapeur d'eau. Il se transforme, entre 150 et 175°C, en une espèce cristallisée moins hydratée

$KSbO_3 . 0,7 H_2O$ que nous pouvons indexer dans un système cubique ([3]) de paramètre $a = 9{,}645$ Å. La différence avec le paramètre du composé préparé par Spiegelberg (9,56 Å) est simplement due à la présence d'eau dans notre produit; après déshydratation à 600°C les paramètres sont comparables. La figure 3, où sont représentées la teneur en eau et les réactivités des composés chauffés sous pression de vapeur d'eau, rend compte de la formation de l'antimoniate cubique et montre qu'il est le moins réactif de tous les antimoniates de potassium que nous avons préparés.

Mme Carpentier, chimiste au C. N. R. S., a participé à cette étude.

(*) Séance du 31 août 1970.

([1]) J. M. Colin et J. Lefebvre, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 503.

([2]) P. Spiegelberg, *Arkiv. Kemi. Min. Geol.*, 14 A, n° 5, 1940.

([3]) Bien que les raies correspondent à une maille cubique centrée, on constate qu'après chauffage à 600°C il apparaît de nouvelles raies faibles, ce qui oblige, en accord avec les observations de Spiegelberg, à considérer la maille comme cubique simple et non comme cubique centrée.

(*Laboratoire de Chimie III,*
Faculté des Sciences de Paris,
9, *quai Saint-Bernard,*
Bât. F,
75-*Paris*, 5e).

CHIMIE MINÉRALE. — *Action des métaux alcalins sur l'acétylène gazeux.* Note (*) de MM. **Michel Borsier** et **Ralph Setton**, présentée par M. Georges Champetier.

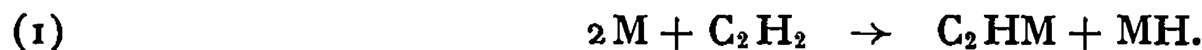
La réaction entre le potassium, le rubidium ou le césium sur l'acétylène à la température ambiante et sous pression réduite conduit à un mélange sensiblement stœchiométrique de monoacétylure C_2HM et d'hydrure MH. Ce résultat n'est pas conforme à celui qui avait été donné précédemment ([1]).

L'action directe de l'acétylène sur le sodium et le potassium a déjà été étudiée par Moissan ([1]). Il en conclut qu'à température et pression ordinaires, seul le potassium réagit d'une manière appréciable pour donner le monoacétylure, suivant la réaction



$$K + C_2H_2 \rightarrow C_2HK + 1/2\,H_2.$$

Nous avons repris cette étude avec plusieurs métaux alcalins (potassium, rubidium, césium) et avons trouvé des résultats quelque peu différents de ceux de Moissan qui nous ont amenés à envisager comme réaction plus probable



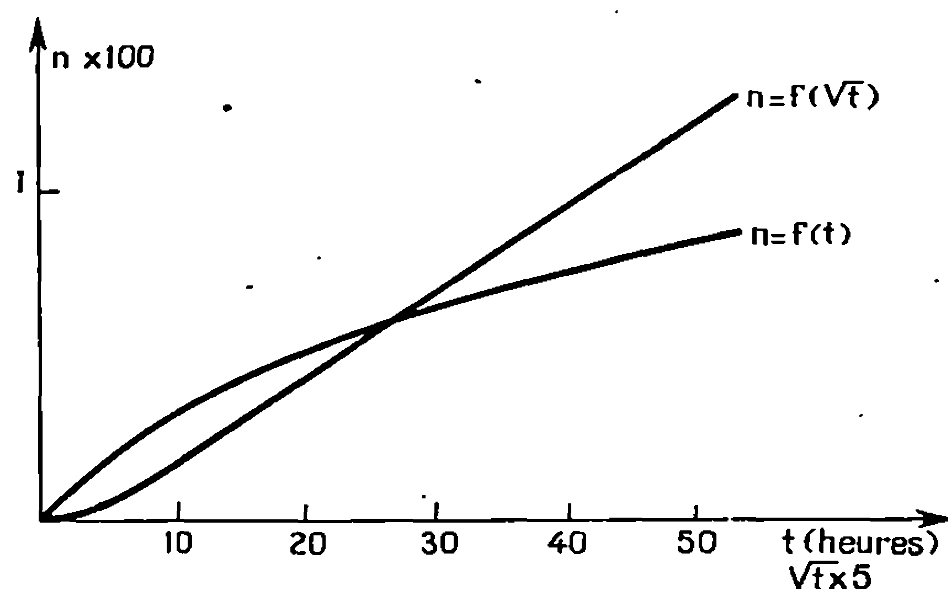
$$(1) \qquad 2M + C_2H_2 \rightarrow C_2HM + MH.$$

Méthode. — Le métal alcalin est tout d'abord distillé sous vide dans la chambre de réaction suivant la méthode de De Postis ([2]). Le poids du métal engagé dans la réaction est déterminé par différence des pesées de l'ampoule pleine et de l'ampoule vide selon la méthode décrite ([3]). Ce métal est ensuite mis en présence d'une quantité connue d'acétylène déterminée par des mesures manométriques, le volume de l'appareillage ayant été étalonné au préalable.

A une température inférieure à la température de fusion du métal et à pression inférieure à la pression atmosphérique, l'attaque est relativement lente et peu violente mais elle se poursuit jusqu'à disparition complète du métal pour donner naissance à un produit blanc grisâtre. Lorsque la réaction est terminée (pression stationnaire) on détermine la quantité de gaz restant puis, après condensation de celui-ci dans l'azote liquide, la pression partielle d'hydrogène. Le gaz est alors évacué et on hydrolyse le produit de réaction sous vide par la vapeur d'eau. Celui-ci se décompose violemment pour donner un composé gazeux. Après complète décomposition on détermine la quantité totale de gaz obtenu et la quantité d'hydrogène. Finalement le mélange gazeux est analysé par spectroscopie infrarouge.

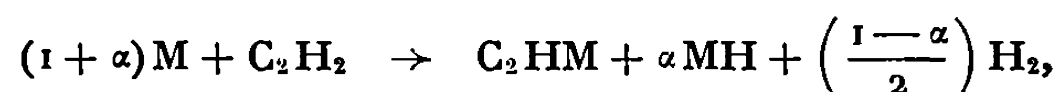
Résultats. — Avec chacun des métaux nous avons noté une action directe sur l'acétylène mais nous n'avons jamais obtenu une quantité d'hydrogène conforme à la stœchiométrie de la réaction proposée par Moissan. L'hydrolyse du solide obtenu nous a fourni de l'acétylène et de l'hydrogène en quantités pratiquement égales.

Donc, contrairement à ce qu'indiquait Moissan, l'hydrogène fourni par là réaction du métal alcalin avec l'acétylène ne reste pas inactif vis-à-vis de celui-là mais réagit pour former l'hydrure. Cette réaction semble bien être conforme aux résultats de Hérold ([4]) qui a montré que l'hydrogène



réagissait sur les métaux alcalins dès la température ambiante et sous des pressions d'hydrogène faibles. Nous sommes donc en présence de la réaction « idéale » (1) écrite plus haut.

En fait, la condensation dans l'azote liquide du gaz présent avant hydrolyse montre qu'il existe une fraction non condensable constituée par une faible quantité d'hydrogène n'ayant pas réagi. La réaction doit alors être écrite :



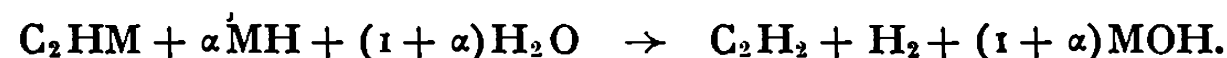
$$(1+\alpha)M + C_2H_2 \rightarrow C_2HM + \alpha MH + \left(\frac{1-\alpha}{2}\right)H_2,$$

où α représente le nombre de moles d'hydrure formé pour une mole de monoacétylure.

Pour chacun des métaux étudiés nous avons pu déterminer α et nous avons ainsi trouvé les valeurs :

$\alpha = 0,89$ pour K, $\alpha = 0,94$ pour Rb, $\alpha = 0,91$ pour Cs.

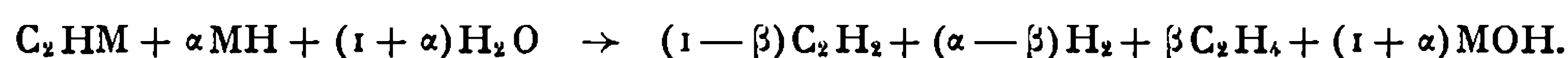
A l'hydrolyse, le produit solide obtenu se décompose pour donner :



$$C_2HM + \alpha MH + (1+\alpha)H_2O \rightarrow C_2H_2 + H_2 + (1+\alpha)MOH.$$

En réalité, l'analyse par spectroscopie infrarouge à 950 cm^{-1} du gaz provenant de l'hydrolyse nous a permis d'identifier un faible pourcentage

d'éthylène provenant d'une hydrogénation partielle de l'acétylène formé et nous devons écrire la réaction d'hydrolyse :



$$C_2HM + \alpha MH + (1+\alpha)H_2O \rightarrow (1-\beta)C_2H_2 + (\alpha-\beta)H_2 + \beta C_2H_4 + (1+\alpha)MOH.$$

Nous allons envisager sur une manipulation particulière les calculs permettant de déterminer les coefficients α et β de la réaction.

Une expérience effectuée sur 2,52 g de césium ($1{,}896.10^{-2}$ at-g) a donné les résultats suivants : le nombre de moles d'hydrogène contenue dans le gaz avant hydrolyse est égal à $0{,}6.10^{-3}$; le nombre de moles du mélange acétylène et éthylène obtenu après hydrolyse $0{,}990.10^{-2}$; le nombre de moles d'hydrogène obtenu après hydrolyse $0{,}876.10^{-2}$.

En se référant aux réactions précédentes on voit que l'on peut écrire les rèlations suivantes :

$$\frac{1-\alpha}{2(1+\alpha)} = \frac{0{,}06}{1{,}896}, \qquad \alpha = 0{,}884;$$

$$\frac{1}{1+\alpha} = \frac{0{,}990}{1{,}896}, \qquad \alpha = 0{,}910;$$

$$\frac{\alpha-\beta}{1-\alpha} = \frac{0{,}876}{1{,}896}, \qquad \beta = 0{,}538\,\alpha - 0{,}462.$$

Les différences de valeurs trouvées pour α peuvent s'expliquer par le fait que la pression partielle d'hydrogène avant hydrolyse étant très faible, l'incertitude relative sur la mesure est plus importante.

Si on prend pour valeur vraie $\alpha = 0{,}91$ on peut calculer $\beta = 0{,}028$ pour la réaction avec Cs. Les valeurs de β obtenues lors des réactions avec K et Rb sont très voisines.

Le dosage pHmétrique de la solution obtenue après hydrolyse montre toujours un seul point d'équivalence correspondant à la neutralisation de l'hydroxyde formé. Le calcul montre que, conformément à l'hypothèse envisagée, tout le métal se retrouve sous forme d'hydroxyde.

D'autre part, des mesures de pression nous ont permis de suivre la cinétique apparente de la réaction. On constate alors que le nombre de moles réagissant est une fonction linéaire de la racine carrée du temps (*fig.*).

Si on appelle n le nombre de moles ayant réagi, on a

$$n = \sqrt{Kt},$$

où K est une constante de proportionnalité, où

$$n^2 = Kt,$$

donc $2n\,dn = K\,dt$,

$$v = \frac{dn}{dt} = \frac{K}{2n}.$$

Comme n est proportionnel à δ, l'épaisseur de la couche de produit formé, on a :

$$v = \frac{k}{\delta}.$$

Cette cinétique est caractéristique de la prédominance d'un phénomène de diffusion ([5]). Celui-ci contrôle la vitesse de réaction et nous empêche d'accéder par cette méthode à la vraie constante de vitesse.

Enfin, on peut remarquer qu'au voisinage de l'origine cette relation n'est plus vérifiée. En effet, la droite $n = \sqrt{Kt}$ coupe l'axe des abscisses pour une valeur de t différente de o. Cette « période d'induction » est probablement due au fait que le processus de diffusion ne devient prédominant que lorsque toute la surface du métal est recouverte d'une couche du mélange d'acétylure et d'hydrure.

(*) Séance du 20 juillet 1970.

([1]) H. Moissan, *Comptes rendus*, 126, 1898, p. 302.
([2]) J. de Postis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1944, p. 196.
([3]) R. Setton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1400.
([4]) A. Hérold, *Ann. Chim.*, 6, n° 81, 1951, p. 536.
([5]) S. L. Friess, E. S. Lewis et A. Weissberger, *Rates and Mechanisms of Reactions*, Interscience, New York, 1, 1962, p. 642.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
Faculté des Sciences
d'Orléans,
45-*Orléans*-02, *Loiret.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les variations de conductivité électrique et la détermination des domaines de stabilité des oxydes de terbium à haute température en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre.* Note (*) de MM. **Yves Wilbert** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des variations isobares et isothermes de la résistance électrique des oxydes de terbium jointe à une étude radiocristallographique à haute température permet de définir les domaines de stabilité des oxydes non stœchiométriques $TbO_{1,5+y}$ cubique et $TbO_{1,714-z}$ rhomboédrique.

De façon analogue aux oxydes de praséodyme et de cérium, les oxydes de terbium sont non stœchiométriques, de formule générale TbO_x avec $1,5 \leq x \leq 2$. Différentes phases ordonnées intermédiaires, stables à basse température, appartenant à une série homologue de formule Tb_nO_{2n-2} ont été reconnues [(1), (2)].

A haute température, la composition chimique de ces oxydes non stœchiométriques est fonction de la température et de la pression d'oxygène d'équilibre. Toute variation de composition chimique de ces oxydes entraîne une variation de conductibilité.

La réalisation et la mesure des pressions partielles d'oxygène, mises au point au laboratoire (3) permettent l'étude des variations isobares et isothermes de la conductibilité électrique d'échantillons polycristallins d'oxyde de terbium (4).

Les différentes phases du système Tb-O, stables dans les domaines de température ($600 \leq t^{o}C \leq 1200$) et de pressions d'oxygène ($p_{O_2} \leq 1$ atm) sont repérées par analyse aux rayons X dans une chambre haute température, dont l'atmosphère est contrôlée par une sonde à oxyde cobalteux.

Cette étude radiocristallographique de TbO_x confirme les précédentes déterminations [(5) à (10)] sur l'existence, dans ces domaines de températures et de pressions, des deux phases suivantes :

— une phase cubique centrée ($a = 10,67$ Å à 1200°C dans l'hydrogène) non stœchiométrique, de structure identique à Mn_2O_3 et de formule $TbO_{1,5+y}$ dérivant du composé défini Tb_2O_3;

— une phase rhomboédrique pseudocubique ($a = 5,28$ Å, $\alpha = 89°59'$ à 600°C dans l'oxygène) non stœchiométrique de formule $TbO_{1,714-z}$ dérivant du composé défini Tb_7O_{12} où le rapport Tb^{4+}/Tb^{3+} est égal à 3/4.

L'étude de conductibilité isobare montre que les oxydes de terbium sont des semi-conducteurs. L'isobare $p_{O_2} = 0,21$ atm, représenté dans la figure 1 vérifie pour l'oxyde rhomboédrique la loi $\sigma = \sigma_0 \exp(-\varepsilon/kT)$ avec une énergie d'activation de conduction de 0,57 eV. Cette valeur est sensiblement indépendante de la pression d'oxygène.

La comparaison des courbes $\log R = f(1/T^oK)$ avec les clichés de diffraction X effectués dans les mêmes conditions d'équilibre révèle que :

— le minimum correspond au passage de la phase rhomboédrique à la phase cubique centrée; l'oxyde rhomboédrique est meilleur conducteur que l'oxyde cubique;

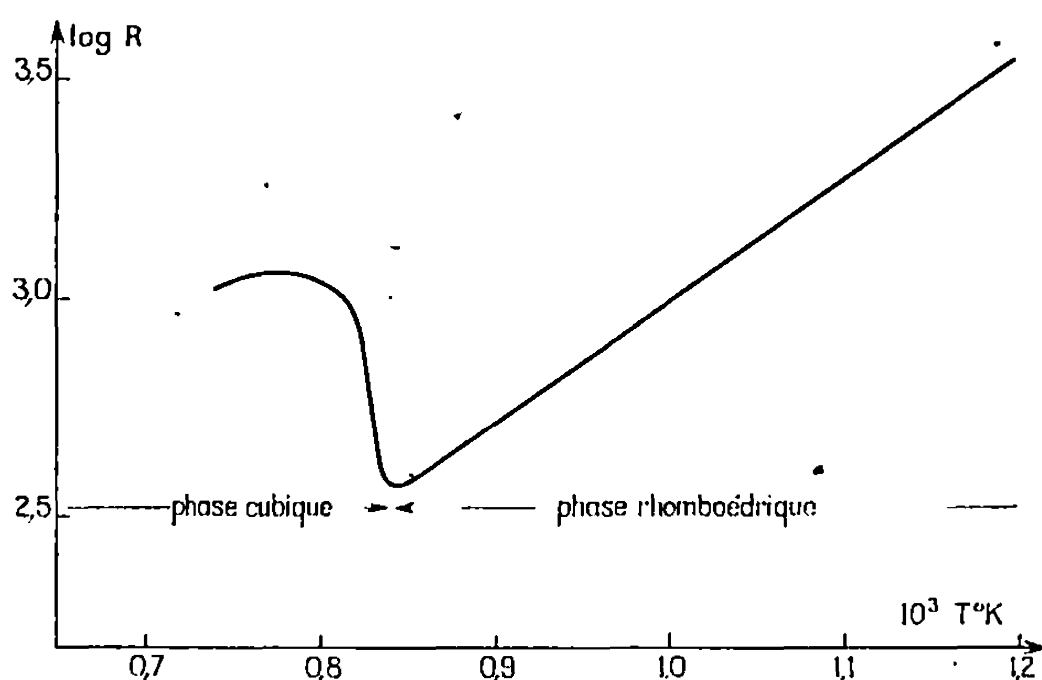


Fig. 1.

Fig. 1. — Variation de la conductivité électrique des phases rhomboédrique et cubique sous une pression partielle d'oxygène de 0,21 atm en fonction de la température (diagramme log R, 1/T°K).

— cette transformation s'effectue lentement malgré une montée en température de 8°C/h;

— après le maximum, seule la phase cubique centrée existe.

A basse température ($t^o < 800^oC$), la reproductibilité des isothermes et des isobares est mauvaise au niveau du changement de phase; cette transformation est entachée de phénomènes d'hystérèse qui rendent moins certains nos résultats expérimentaux.

L'étude de conductibilité isotherme de TbO_x en fonction de la pression d'oxygène (*fig.* 2 *a* et 2 *b*) jointe à l'étude radiocristallographique montre que :

— les deux phases se comportent comme des semi-conducteurs de type *p*; à une température donnée, la résistance augmente quand la pression d'oxygène d'équilibre diminue;

— les isothermes supérieurs à 900°C représentent la variation de conductibilité de la seule phase cubique centrée, stable à ces températures dans ce domaine de pression;

— les points d'inflexion des isothermes inférieurs à 1000°C concrétisent le passage de la phase rhomboédrique à la phase cubique centrée; la déformation du réseau cristallin ne fait pas apparaître une véritable discontinuité de conductibilité;

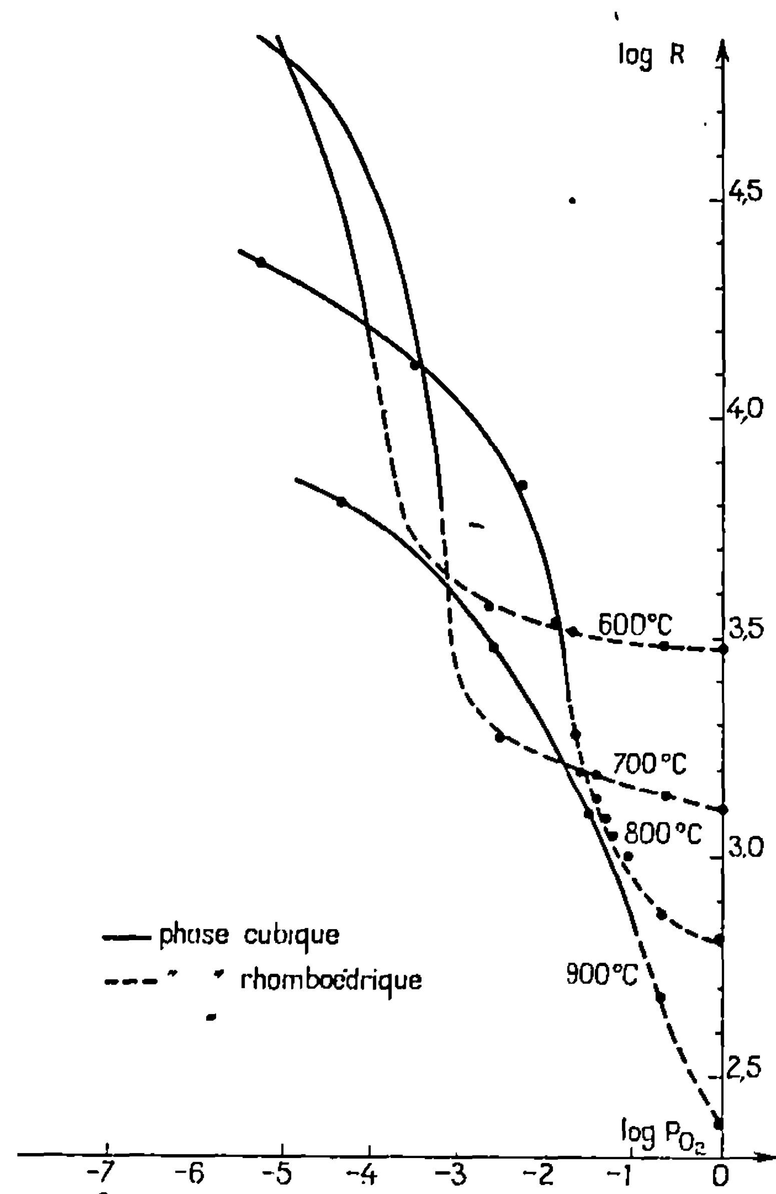


Fig. 2 *a*.

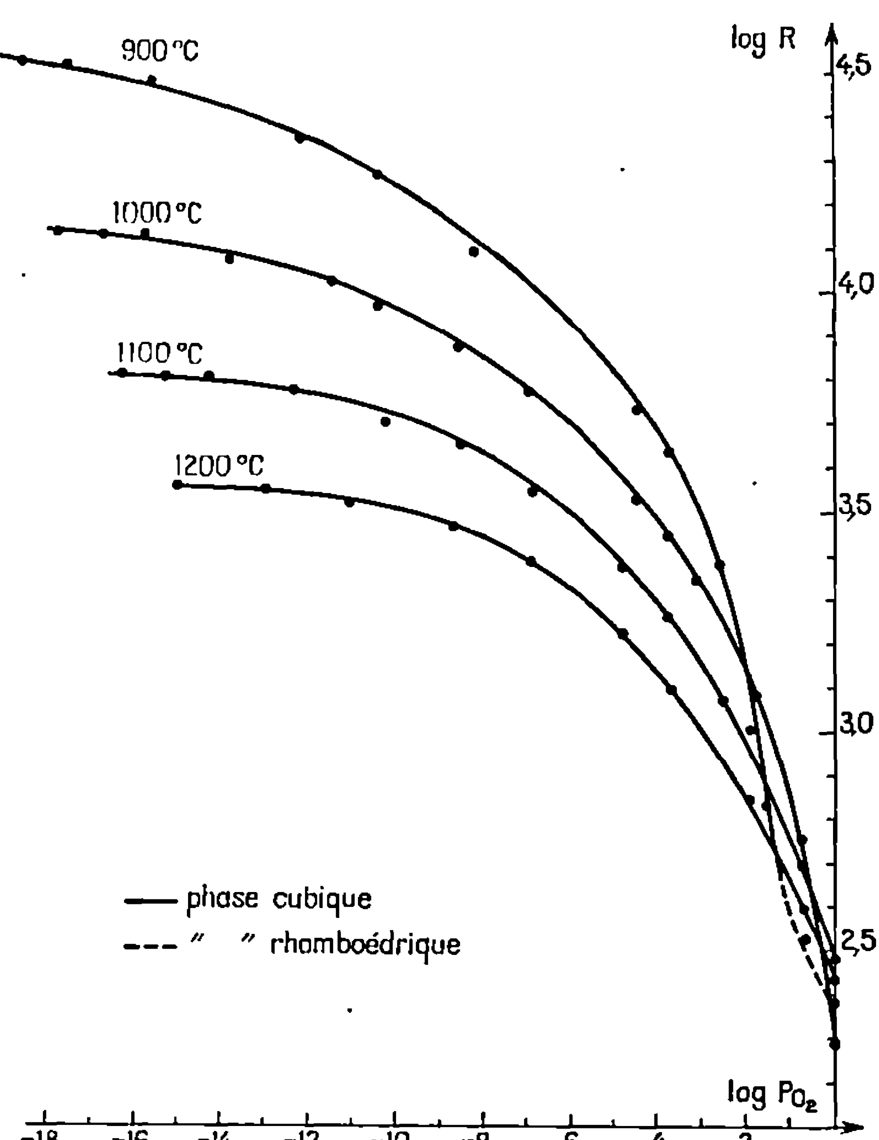


Fig. 2 *b*.

Fig. 2 *a* et 2 *b*. — Variations isothermes de la conductibilité électrique des deux oxydes de terbium en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre (diagramme log R, log p_{O_2}).

(*a*) de 1200 à 900°C; (*b*) de 900 à 600°C.

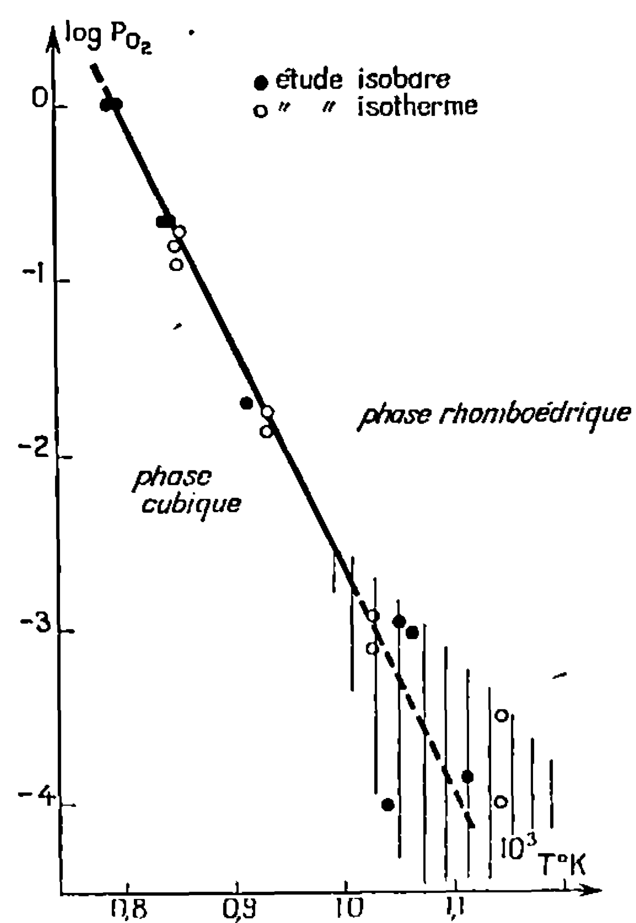


Fig. 3 *a*.

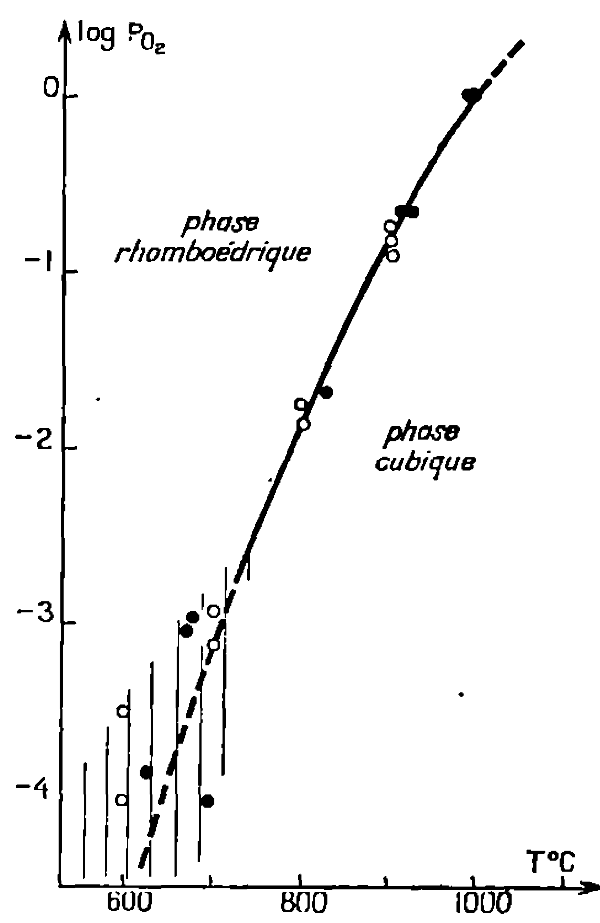


Fig. 3 *b*.

Fig. 3 *a* et 3 *b*. — Domaine de stabilité des phases rhomboédrique et cubique.
(*a*) diagramme log p_{O_2}, 1/T°K; (*b*) diagramme log p_{O_2}, T°C.

— la conductibilité de la phase cubique centrée tend à devenir indépendante de la pression d'oxygène pour les hautes températures et les basses pressions d'oxygène; cette particularité laisse supposer une variation quasi indépendante de la composition chimique de TbO_x dans cette région.

Les études précédentes conduisent à limiter les domaines de stabilité des deux oxydes dans le plan p_{O_2}, T (*fig.* 3 *a* et 3 *b*) par la courbe d'équation

$$\log p_{O_2} = -\frac{13\,000}{T^\circ K} + 10,29,$$

relation vérifiée au-dessus de 800°C.

(*) Séance du 7 septembre 1970.

(1) L. EYRING et B. HOLMBERG, *Adv. Chem. Ser.*, 39, 1963, p. 46.

(2) J. KORDIS et L. EYRING, *J. Phys. Chem.*, 72, n° 6, 1968, p. 2044.

(3) J. P. DELMAIRE, H. LE BRUSQ, J. J. OEHLIG et F. MARION, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1250.

(4) A. DUQUESNOY, *Thèse*, Lille, 1966; *Revue des Hautes températures et Réfractaires*, 3, 1965.

(5) E. D. GUTH et L. EYRING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5242.

(6) N. C. BAENZINGER, H. A. EICK, H. S. SCHULDT et L. EYRING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2219.

(7) J. B. MAC CHESNEY, H. J. WILLIAMS, R. C. SHERWOOD et J. F. POTTER, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 596.

(8) S. J. SCHNEIDER et R. S. ROTH, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, A, 64, 1960, p. 309.

(9) V. B. GLUSLIKOVA et A. G. BOGANOV, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim, 1965, p. 1131.

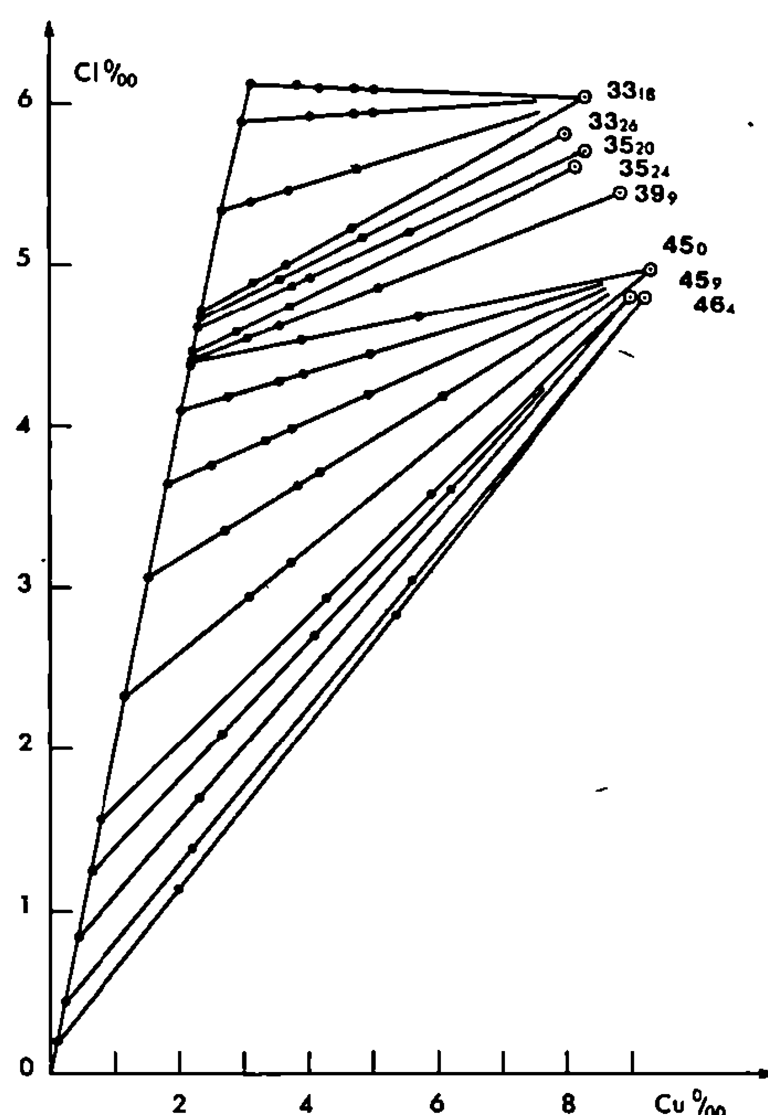
(10) D. BURNHAM, L. EYRING et J. KORDIS, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 4424.

(*Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences,*
33, *rue Saint-Leu*, 80-*Amiens*,
Somme.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du système* $CuCl_2$-CuO-H_2O *à* 0°C (1). Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **Michel Goreaud**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des phases solides formées par action de l'oxyde cuivrique sur les solutions concentrées de chlorure cuivrique a permis de mettre en évidence le sel 4 $CuCl_2$, 7 $Cu(OH)_2$, 6 H_2O orthorhombique de paramètres $a = 10{,}456$ Å, $b = 22{,}645$ Å et $c = 6{,}859$ Å. La dilution fait apparaître des phases plus basiques du type paratacamite et atacamite. En fonction du temps les composés s'hydratent et se transforment en sels de plus en plus basiques.

Nous nous sommes proposé de compléter l'étude du système $CuCl_2$-CuO-H_2O, effectuée jusqu'ici de 25 à 200°C, en suivant son évolution à 0°C en fonction de la concentration en chlorure et du temps.



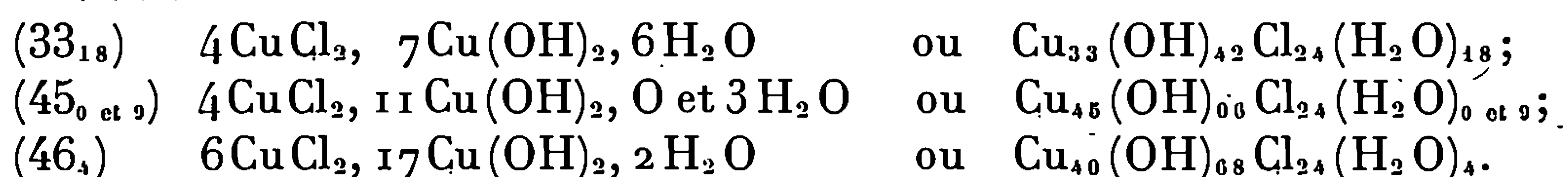
L'oxyde a été introduit dans des solutions aqueuses de chlorure cuivrique placées dans un cryostat réglé à $0 \pm 0{,}2$°C et agitées mécaniquement. La proportion en poids de CuO a été de 10 % de la masse de $CuCl_2$, 2 H_2O mise en œuvre, et les solutions titraient de 0,1 à 3,1 moles de $CuCl_2$ pour 1000 g.

Les analyses chimiques et radiocristallographiques ont été réalisées selon les méthodes déjà décrites [(2), (3)], sur des prélèvements effectués à froid. Il n'a généralement pas été possible d'isoler les phases solides par lavage à l'eau, l'alcool ou l'acétone, sans les altérer. Nous avons par suite utilisé la méthode des restes, chaque droite étant doublée d'une seconde,

obtenue en enrichissant en chlore la liqueur mère à l'aide de chlorure de potassium (3), ce qui a permis de préciser la composition des phases solides dont les zones de formation étaient étroites. Quand cela a été possible, nous avons également employé la méthode par dessiccation (3).

Les résultats analytiques dont nous ferons état ont été obtenus au bout de 15 jours. Les compositions chimiques des solides seront exprimées par le nombre d'atomes de cuivre rapporté à 24 atomes de chlore (3), affecté d'un indice indiquant le nombre de molécules d'eau.

Les droites de restes tracées sur la figure se coupent en quatre points dont les coordonnées, portées dans le tableau I, permettent de penser qu'il s'est formé trois sels dont les formules, qui s'intègrent dans la série générale $Cu_{48-x}(OH)_{72-2x}Cl_{24}(H_2O)_y$ (3), avec $x = 15$, 3 et 2, sont les suivantes :



(33_{18}) $4CuCl_2$, $7Cu(OH)_2$, $6H_2O$ ou $Cu_{33}(OH)_{42}Cl_{24}(H_2O)_{18}$;

($45_{0 \text{ et } 9}$) $4CuCl_2$, $11Cu(OH)_2$, 0 et $3H_2O$ ou $Cu_{45}(OH)_{66}Cl_{24}(H_2O)_{0 \text{ et } 9}$;

(46_4) $6CuCl_2$, $17Cu(OH)_2$, $2H_2O$ ou $Cu_{40}(OH)_{68}Cl_{24}(H_2O)_4$.

La méthode d'analyse par dessiccation a donné des résultats en accord avec les valeurs calculées à partir de ces formules (tableau I).

TABLEAU I.

		Cu ‰.	Cl ‰.	$\frac{Cu}{Cl}$.	$\frac{H_2O}{Cl}$.
33_{18}	Méthode des restes	8,30	6,00	$1,38_3$	$1,62_0$
	Dessiccation	8,31	6,00	$1,38_5$	$1,61_3$
	Valeurs théoriques	8,278	6,020	1,375	1,625
45_0	Méthode des restes	9,30	5,00	$1,86_0$	$1,36_6$
	Dessiccation	9,28	4,95	$1,87_2$	$1,41_2$
	Valeurs théoriques	9,311	4,966	1,875	1,375
45_9	Méthode des restes + KCl	9,00	4,80	$1,87_5$	$1,76_1$
	Dessiccation	9,19	4,84	$1,89_8$	$1,56_1$
	Lavés alcool	9,02	4,80	$1,87_0$	$1,74_4$
	Valeurs théoriques	9,009	4,804	1,875	1,750
46_4	Méthode des restes + KCl	9,20	4,80	$1,91_6$	$1,57_7$
	Dessiccation	9,17	4,75	$1,93_0$	$1,63_8$
	Lavés alcool	9,22	4,78	$1,92_9$	$1,57_2$
	Valeurs théoriques	9,196	4,798	1,916	1,583

Les sels 45_0 et 46_4 dont les zones de formation sont étroites ont été déjà mis en évidence à température supérieure [(2), (3), (4)], le premier présentant alors les degrés d'hydratation 3 et $6H_2O$.

Le domaine d'existence du sel 33_{18} s'étend depuis la saturation jusqu'à une teneur en chlorure neutre de 2,35 moles pour 1000 g de solution, celui de 45_0 depuis 2,15 jusqu'à 1 mole. Entre ces deux zones, la méthode au chlorure de potassium a permis de mettre en évidence des phases solides de composition 33_{26}, 35_{20}, 35_{24}, 39_0.

Le système évolue en fonction du temps. Il y a d'abord hydratation des composés : nous avons en effet observé qu'au sein des solutions

à 3 moles, le sel 33_{14} formé au bout de 6 jours se transforme en 33_{18}, métastable entre 8 jours et 1 mois. Il y a ensuite transformation des phases les plus hydratées en composés plus basiques. Le sel 33_{20} a donné naissance après 1 mois à des précipités de composition 36_{20} et 36_{22} si le milieu est légèrement plus dilué. Les solides 35_{20}, 35_{24} et 39_{9} font place au chlorure 45_{0} au bout d'un mois, alors qu'après 1 mois et demi nous avons obtenu le composé 45_{3}.

L'étude radiocristallographique a montré que seuls les chlorures en Cu_{33} présentent un diagramme de poudre nouveau.

Les équidistances réticulaires et les intensités correspondantes que nous avons déterminées ont permis à de Wolff et Visser [5] d'établir le système cristallin commun aux sels $33_{14,\ 18\ \text{et}\ 20}$. Il est orthorhombique de paramètres $a = 10{,}45_0$ Å, $b = 22{,}64_5$ Å et $c = 6{,}85_0$ Å et de groupe d'espace D_{2h}^{18}-B *bcm*. L'indexation des raies est donnée dans le tableau II.

TABLEAU II.

h k l.	d (Å). Calculé.	d (Å). Mesuré.	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.	d (Å). Calculé.	d (Å). Mesuré.	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.	d (Å). Calculé.	d (Å). Mesuré.	$\frac{I}{I_0}$.
0 2 0	11,32	11,35	100	3 4 1	2,724	2,724	35	0 0 4	1,715	1,714	35
1 1 1	5,559	5,565	80	2 4 2	2,558	2,558	25	0 2 4	1,695	1,696	5
2 0 0	5,228	5,229	15	2 5 2	2,423	2,423	<5	2 11 2	1,672	1,672	10
1 2 1	5,116	5,115	40	4 4 0	2,373	2,373	40	0 4 4	1,641	1,640	<5
2 2 0	4,746	4,748	10	2 6 2	2,283	2,283	25	5 1 3	1,539	1,539	10
2 3 0	4,298	4,301	5	0 10 0	2,264	2,263	10	6 2 2	1,539		
2 4 0	3,841	3,845	5	4 5 0	2,264			4 12 0	1,530	1,529	10
0 6 0	3,774	3,770	5	2 7 2	2,146	2,146	25	5 2 3	1,529		
0 0 2	3,429	3,430	10	4 0 2	2,079	2,078	15	5 3 3	1,512	1,512	10
0 2 2	3,282	3,283	<5	2 10 0	2,078			5 10 1	1,499	1,498	5
1 6 1	3,153	3,153	<5	1 4 3	2,078			6 4 2	1,498		
2 6 0	3,060	3,058	<5	4 2 2	2,045	2,045	<5	4 2 4	1,422	1,422	<5
3 2 1	2,996	2,996	5	2 8 2	2,014	2,014	<5	4 4 4	1,390	1,389	5
0 4 2	2,933	2,933	25	5 2 1	1,970	1,969	10	7 5 1	1,389		
3 3 1	2,873	2,870	80	4 4 2	1,951	1,951	5	2 9 4	1,367	1,367	<5
2 0 2	2,867			5 3 1	1,933	1,933	10	0 10 4	1,367		
2 1 2	2,845	2,845	5	4 8 0	1,920	1,920	5	4 5 4	1,367		
1 7 1	2,817	2,817	20	1 7 3	1,838	1,837	5	4 6 4	1,340	1,341	<5
2 2 2	2,780	2,779	5	1 8 3	1,753	1,755	5				

Les composés formés dans les solutions titrant plus de 1,15 mole de $CuCl_2$ pour 1000 g, possèdent les mêmes raies de diffraction que la paratacamite hexagonale rhomboédrique [3]. Ces dernières se retrouvent dans les clichés des sels 45_{0} et 46_{4}, à côté d'un ensemble de raies identique à celui qui a été obtenu à 25°C pour le sel $Cu_7(OH)_{10}Cl_4(H_2O)_{4,33}$ [3] et par voie sèche pour $Cu_7(OH)_{10}Cl_4(H_2O)$ [[6], [7], [8]], tous deux orthorhombiques et isotypes de l'atacamite. Ce type de diagramme a déjà été décrit par Feitknecht [9].

Les recherches en cours, réalisées à plus basse température, tendent à envisager l'existence d'une série de composés, tels que 33_{18} et 29_{35} caractérisée par le type de structure B *bcm*.

La thermolyse des sels formés à 0°C est identique à celle qui a été observée pour les composés de même formule générale [10].

L'étude des réactions de l'oxyde ou de l'hydroxyde cuivriques sur les solutions de chlorure cuivrique de 0 à 200°C, a été conduite en déterminant la composition des phases solides au sein même de leur solution mère suivant des méthodes qui respectent leur intégrité. Elle a fait apparaître des phases solides qui appartiennent à trois types de réseaux différents, le premier orthorhombique de groupe d'espace B *bcm*, le deuxième hexagonal rhomboédrique $(R\,\bar{3}\,m)$ et le dernier orthorhombique (P *mcn*), dont les représentants les plus typiques sont le sel $Cu_{33}(OH)_{42}Cl_{24}$ à 14, 18 et 26 H_2O, la paratacamite de contenu cellulaire $Cu_{18}(OH)_{72}Cl_{24}$ et l'atacamite de contenu cellulaire $Cu_8(OH)_{12}Cl_4$.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) Mémoire ultime relatif à la Thèse de Doctorat ès sciences physiques de M. Goreaud, enregistrée au Centre National de la Recherche Scientifique sous le n° A. O. 4595.

(2) L. Walter-Lévy et M. Goreaud, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4531.

(3) L. Walter-Lévy et M. Goreaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2623.

(4) L. Walter-Lévy et M. Goreaud, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6602.

(5) P. M. de Wolff et J. W. Visser, Institut de Physique appliquée, TNO-TH, Delft, Pays-Bas.

(6) L. Walter-Lévy, A. M. Goreaud et M. Goreaud, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1314.

(7) L. Walter-Lévy, A. M. Goreaud et M. Goreaud, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 712.

(8) L. Walter-Lévy, A. M. Goreaud et M. Goreaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970 (à paraître).

(9) W. Feitknecht et K. Maget, *Helv. Chim. Acta*, 32, n° 5, 1949, p. 1639.

(10) L. Walter-Lévy et M. Goreaud, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

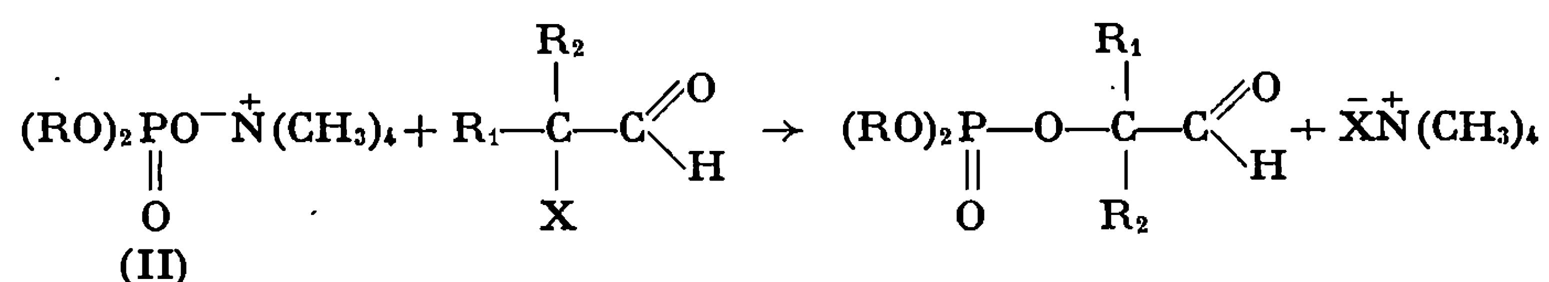
(Laboratoire de Chimie minérale A de la Faculté des Sciences, esplanade de la Paix, 14-Caen, Calvados.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des sels de tétraméthylammonium, dérivés de l'acide orthophosphorique, sur les aldéhydes α-halogénés. Obtention d'α-aldophosphates et d'aldéhydes α-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Georges Sturtz** et **Jean-Louis Kraus**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du phosphate de diméthyle et de tétraméthylammonium sur des aldéhydes α-halogénés conduit quantitativement aux α-aldophosphates dans le cas d'aldéhydes linéaires et aux aldéhydes α-éthyléniques dans le cas d'aldéhydes α-ramifiés.

Le rôle joué par certains aldophosphates dans les réactions du métabolisme nous est apparu comme une motivation qui pouvait justifier l'étude de leurs synthèses et de leurs propriétés chimiques sous forme de triesters. Le (formyl-méthyl)-phosphate de diméthyle (I) a été récemment préparé par condensation du glyoxal sur le triméthylphosphite ([1]).

L'utilisation du pouvoir nucléophile des phosphates de dialcoyle et de tétraméthylammonium (II), déjà mis en évidence vis-à-vis de divers composés halogénés ([2]) semblait, théoriquement du moins, offrir un moyen d'accès pour la synthèse d'α-aldophosphate, par la réaction



Cependant les travaux antérieurs sur la réactivité des aldéhydes α-halogénés vis-à-vis de réactifs nucléophiles ([3]) montrent que dans la majorité des cas, le centre électrophile se trouve sur l'atome de carbone du carbonyle. La structure des composés obtenus est fonction des différentes possibilités d'isomérisation de l'intermédiaire commun qui se forme. Ainsi l'anion acétate dont la structure électronique se rapproche le plus de notre réactif, conduit suivant le degré de ramification de la chaîne carbonée en α du carbonyle, aux acétoxycétones ou aux acétoxy-aldéhydes [([4]), ([5])].

Les résultats obtenus, lors de notre étude montrent que la ramification de l'aldéhyde joue également un grand rôle. Le phosphate de diméthyle et de tétraméthylammonium réagit dans divers solvants acétonitrile, diméthylformamide (DMF), hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) et diméthylsulfoxyde (DMSO) sur les aldéhydes à halogène secondaire et fournit quantitativement les α-aldophosphates (tableau I) qui correspondent aux composés que l'on peut attendre d'une substitution nucléophile. Pour ces

produits les analyses centésimales sont en accord avec la structure proposée, structure qui est également confirmée par les méthodes spectroscopiques infrarouge et RMN.

TABLEAU I.

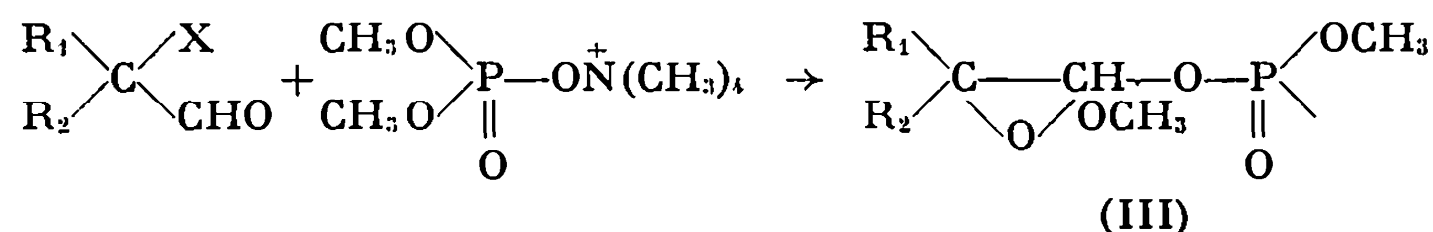
Aldophosphate.	Formule brute.	Rdt %.	É (°C/mm Hg).	n_D.
$(CH_3O)_2P(O)$—O—CH_2CHO	$C_4H_9O_5P$	50	$83_{0,05}$	$1,4491_{23}$
$(CH_3O)_2P(O)$—O—$CH(CH_3)CHO$	$C_5H_{11}O_5P$	55	$86_{0,01}$	$1,4646_{24}$
$(CH_3O)_2P(O)$—O—$CH(C_2H_5)CHO$	$C_6H_{13}O_5P$	64	$90\text{-}91_{0,01}$	$1,4314_{23}$
$(CH_3O)_2P(O)$—O—$CH(C_3H_7)CHO$	$C_7H_{15}O_5P$	66	$101_{0,01}$	$1,4280_{23}$
$(CH_3O)_2P(O)$—O—$CH(C_4H_9)CHO$	$C_8H_{17}O_5P$	56	$107\text{-}108_{0,05}$	$1,4285_{24}$
$(CH_3O)_2P(O)$—O—$CH(C_5H_{11})CHO$	$C_9H_{19}O_5P$	60	$112_{0,01}$	$1,4328_{23}$
$(CH_3O)_2P(O)$—O—$CH(C_6H_{13})CHO$	$C_{10}H_{21}O_5P$	60	$115\text{-}116_{0,01}$	$1,4393_{23}$

TABLEAU II.

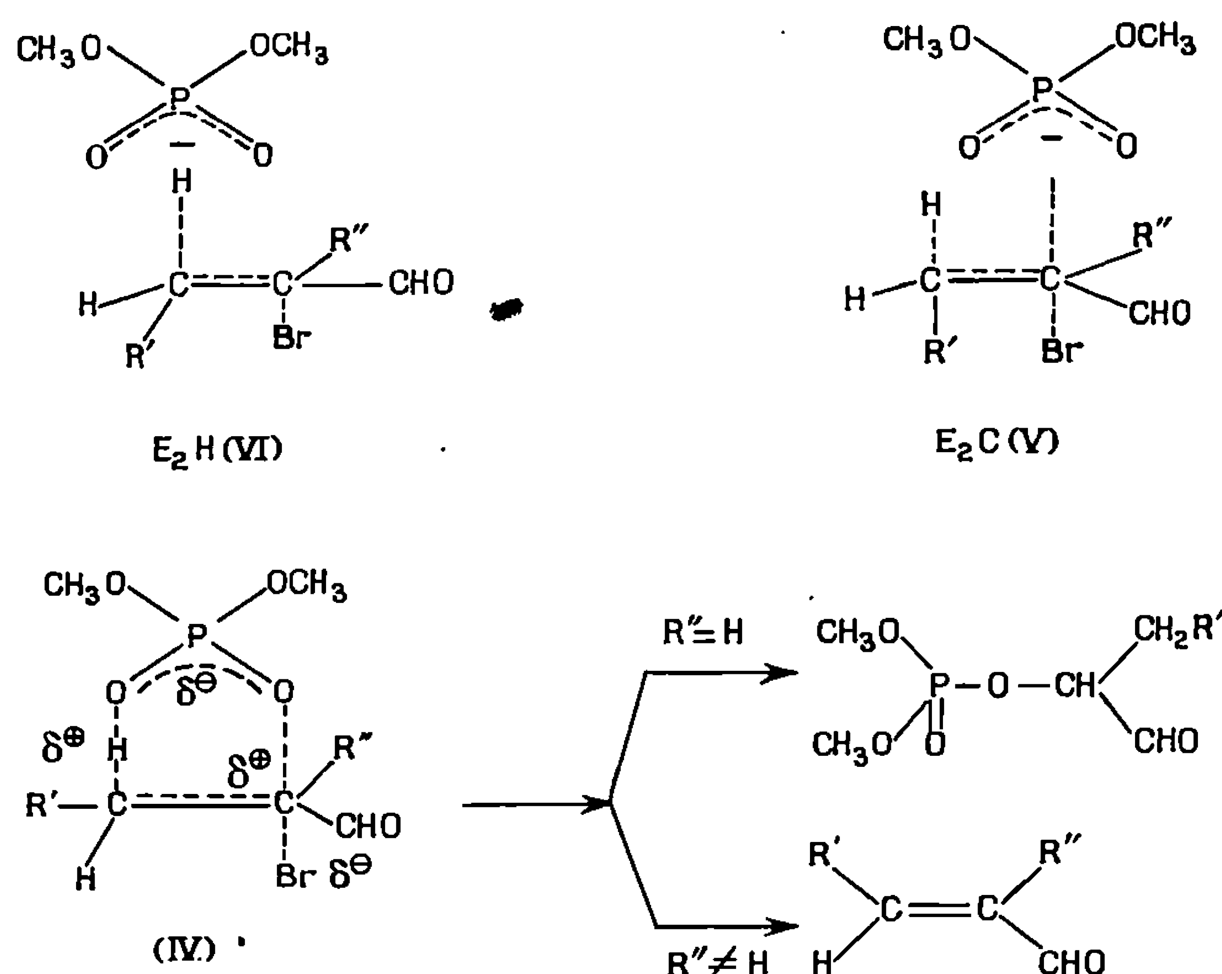
Aldéhydes éthyléniques.	Rdt %.	É (°C/mm Hg).
$CH_2=C(CH_3)CHO$	42	$65\text{-}66_{760}$
cyclohexényl—CHO	75	$68\text{-}70_{15}$
$(CH_3)_2CH—CH=C(CH_3)CHO$	80	$77\text{-}78_{15}$
$CH_3(CH_2)_3CH=C(CH_3)CHO$	80	$76\text{-}78_{80}$

Avec les aldéhydes α-ramifiés α-halogénés nous obtenons avec de bons rendements les aldéhydes α-éthyléniques correspondants (tableau II).

Il est encore prématuré pour définir avec rigueur les différentes étapes du mécanisme réactionnel, cependant le fait que les aldéhydes ramifiés conduisent à un produit d'élimination laisse, à notre avis, peu de crédit à l'hypothèse d'un composé intermédiaire de type oxirannique (III).



Il semble plus raisonnable d'envisager une attaque de l'anion $(CH_3O)_2PO^-$ (avec O doublement lié au P) sur le carbone supportant l'halogène. Nous sommes enclins à rapprocher ces résultats de ceux que nous avons obtenus avec les cétones halogénées [6]. La possibilité d'un état intermédiaire (IV) entre $E_2'C$ (V) et E_2H (VI) [7] pouvant conduire soit au produit de substitution, soit au produit d'élimination nous apparaît comme une hypothèse possible.



Ces résultats offrent dès maintenant la possibilité d'une étude des propriétés chimiques des α-aldophosphates. Nous tenons également à souligner l'intérêt du phosphate de diméthyle et de tétraméthylammonium en tant que réactif de déshydrohalogénation d'aldéhydes α-ramifiés α-halogénés, qui permet d'éviter le recours aux méthodes classiques de blocage et déblocage de la fonction carbonyle.

(*) Séance du 3 août 1970.

(1) F. RAMIREZ, S. L. GLASER, A. J. BIGLER et J. F. PILOT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1968, p. 496.

([2]) N. T. THONG, F. CONVERT, G. MARTIN et P. CHABRIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1925.
([3]) A. KIRRMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 657.
([4]) J. J. RIEHL, J. M. LEHN, et F. HEMMERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 224.
([5]) J. J. RIEHL et A. FOUGEROUSSE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4083.
([6]) G. STURTZ et A. RAPHAELN, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1529.
([7]) A. J. PARKER, M. RUANE, G. BIALE et S. WINSTEIN, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2113.

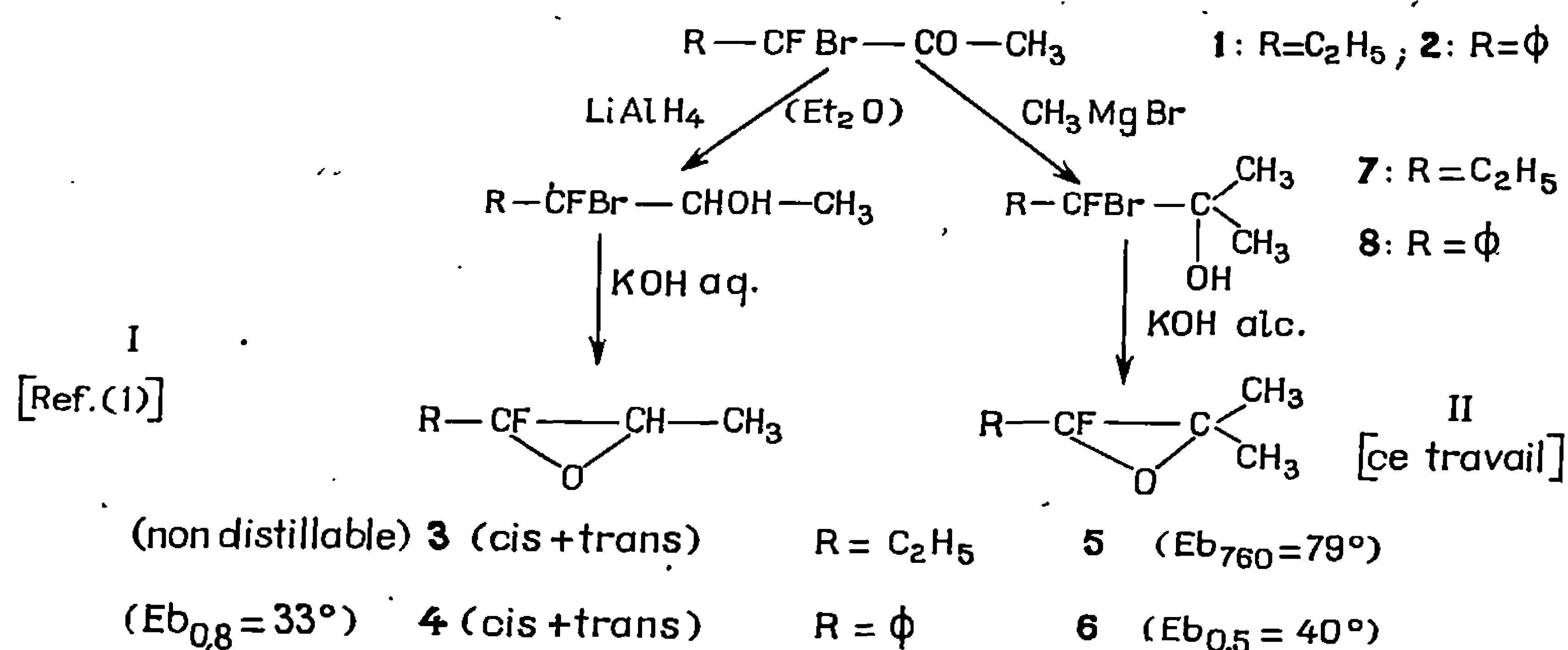
(Laboratoire de Chimie Hétéro-Organique,
Faculté des Sciences,
rue Victor-Le-Gorgeu,
29 N-*Brest,*
Finistère.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Fluoroépoxydes* (IV) : *Préparation, grâce aux organomagnésiens, de fluoroépoxydes totalement substitués.* Note (*) de MM. **Jean Cantacuzène** et **Jean-Michel Normant**, transmise par M. Henri Normant.

L'action de CH_3MgBr sur des gemfluorobromocétones du type R—CFBr—CO—CH_3 permet d'obtenir les alcools tertiaires dihalogénés attendus, qui sont ensuite cyclisés par la potasse en fluoroépoxydes.

On a récemment proposé ([1]) une méthode générale de préparation des fluoroépoxydes, inconnus jusqu'alors, mais simultanément obtenus par époxydation de fluorures vinyliques du type R—CH=CF—CH_3 ([2]). La méthode décrite ([1]) puis appliquée ultérieurement à la préparation des gemdifluorocétones ([3]), consistait à réduire des gemfluorobromocétones ([4]) en alcools secondaires (grâce à $LiAlH_4$) qui étaient cyclisés en milieu basique (réaction I). Quoique générale, cette méthode ne permettait pas d'accéder à toutes les classes de fluoroépoxydes : ceux dont le cycle est totalement substitué ne sont pas accessibles par cette méthode, puisqu'ils proviendraient de la cyclisation basique d'un alcool tertiaire α fluorobromé.

Nous décrivons ici la préparation de tels fluoroépoxydes totalement substitués, obtenus grâce à la réaction du bromure de méthyl magnésium sur les gemfluorobromocétones (réaction II).



La préparation des fluoroépoxydes 5 *et* 6 nous intéressait à un double titre : accéder commodément à une nouvelle classe d'époxydes fluorés totalement substitués sur le cycle; comparer ces fluoroépoxydes de classe (II) à ceux de classe (I) en ce qui concerne leurs propriétés chimiques et leur stabilité.

A 0,07 moles de cétone 2 dans 80 ml d'éther (ou 0,044 moles de cétone 1 dans 50 ml d'éther) on ajoute lentement un équivalent de bromure de méthylmagnésium vers 30°; après 3 heures de contact, on hydrolyse et extrait l'alcool tertiaire escompté 8 (ou 7) avec un rendement de 90%.

L'identification des alcools 7 et 8 est aisément réalisée par Résonance Magnétique Nucléaire de H ([5]) et de F ([6]) et par spectrographie infrarouge ($\nu_{OH} = 3575\ cm^{-1}$ et ép. à $3590\ cm^{-1}$ pour 8; $\nu_{OH} = 3600\ cm^{-1}$ et $3570\ cm^{-1}$ pour 7). La nonéquivalence magnétique observée pour les deux groupes CH_3, surtout nette pour 8, est dûe à la présence d'un carbone asymétrique dans la molécule. La distillation décompose partiellement ces alcools et il est donc préférable de les traiter dans l'éther, sans distillation préalable, par un équivalent de potasse alcoolique; on obtient ainsi après extraction et distillation 7 g. de 6 pur (soit 0,042 mole) à partir des 0,07 mole de cétone 2 (Rdt : 60 %). L'époxyde 5 s'obtient de la même manière, mais tandis qu'il apparaît pur en solution dans C_2Cl_4, sa distillation provoque une décomposition partielle; 5 s'obtient, après distillation, avec un rendement de l'ordre de 20 % à partir de la cétone 1. L'action de CH_3MgBr sur la cétone 2 et la cyclisation de l'alcool obtenu en fluoroépoxyde 6 peuvent se réaliser en une seule étape si le solvant utilisé comporte du H. M. P. T.; les rendements obtenus sont toutefois moins bons pour le moment.

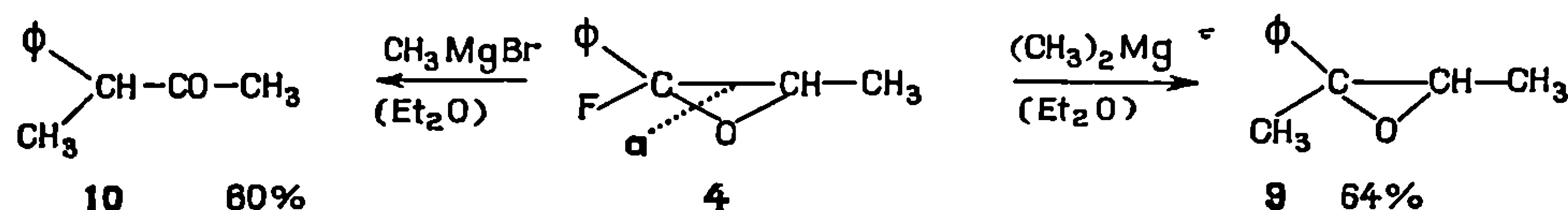
5 et 6 sont aisément identifiables par leurs spectres de RMN de H et de F ($\varnothing = 130.10^{-6}$ pour 6; $\varnothing = 139.10^{-6}$ pour 5; non-équivalence des groupes CH_3; seul celui situé en trans par rapport F se couple avec ce noyau ([4]) ([1]) : $J_{FCH_3} = 2,5$ Hz). Leurs spectres dans l'infrarouge sont également caractéristiques (absence de fréquence ν_{OH} ou ν_{CO} pour les solutions fraîches). Tandis que le fluoroépoxyde phénylé 6 est assez stable dans le temps, une solution de 5 dans C_2Cl_4 s'est transformée en 20 h à 25°, quantitativement en cétone fluorée isomère de 5, $C_2H_5—CO—CF(CH_3)_2$ ($E_{760} = 104°$) parfaitement identifiable par ses spectres de R. M. N. de H et de F et par son spectre infrarouge ($\nu_{CO} = 1725\ cm^{-1}$).

Ainsi dans la classe I comme dans la classe II, le groupe phénylé stabilise nettement le fluoroépoxyde par rapport à sa transposition en fluorocétone (par migration de F); le groupe CH_3 semble stabiliser légèrement le fluoroépoxyde puisque la distillation de 3 est accompagnée d'une transposition totale ([1]) tandis que 5 est distillable avec transposition partielle.

Par ailleurs l'action des organomagnésiens sur les fluoroépoxydes permet également de distinguer les classes I et II :

— 6 conduit au même mélange de six produits (cétoniques notamment) non fluorés, que l'on fasse agir CH_3MgBr ou $(CH_3)_2Mg$ dans l'éther.

— 4, par contre, donne avec des solutions magnésiennes dans l'éther un produit nettement dominant :



L'obtention de 9 ou 10 s'interprète par la formation d'un alcoolate magnésien α fluoré (ouverture *a*) puis recyclisation en époxyde 9 avec expulsion de

F; si le magnésien contient $MgBr_2$, l'époxyde formé *in situ* est transposé en cétone 10.

On remarque que les différences de comportement entre ces fluoroépoxydes et les chloroépoxydes déjà décrits [8] sont très nettes.

(*) Séance du 3 août 1970.

[1] M. Atlani et J. Leroy, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 349.

[2] E. Elkik et M. Le Blanc, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 173.

[3] J. Cantacuzène et J. Leroy, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3277.

[4] J. Cantacuzène, M. Atlani, J. Anibie, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2335.

[5] R. M. N. de H sur appareil « Varian » A 60; référence interne $Si(CH_3)_4$ ($\delta = 0$).

[6] R. M. N. de F sur appareil « Jeol » G 60 H; référence interne $CFCl_3$ ($\varnothing = 0$).

[7] Infrarouge sur appareil « Perkin Elmer » 457; solvant CCl_4.

[8] R. Nouri-Bimorghi, *Bull. Soc. Chim.*, 1969, p. 2812.

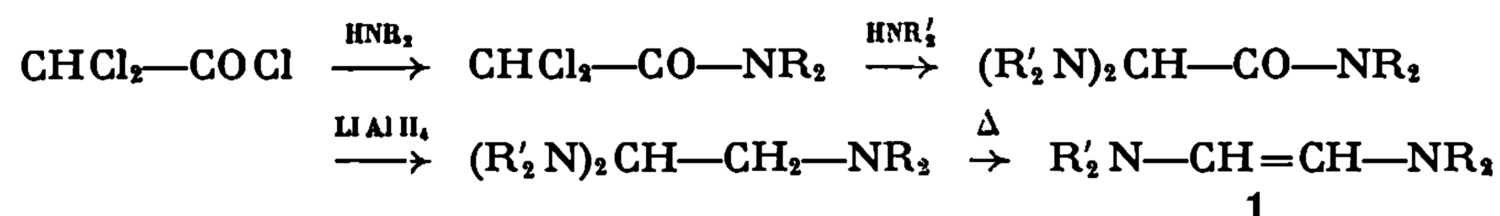
(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, associé au C. N. R. S., 24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques propriétés des diamino-1.2 éthylènes et des sels de diimmonium dérivés.* Note (*) de Mme **Lucette Duhamel**, MM. **Pierre Duhamel** et **Gérard Plé**, présentée par M. Henri Normant.

Nous décrivons six diamino-1.2 éthylènes, $R'_2N—CH=CH—NR_2$ [$NR'_2 = NC_5H_{10}$, NC_4H_8O; $NR_2 = N(CH_3)_2$, $N(C_2H_5)_2$, NC_4H_8]. Ils existent principalement sous la structure *trans*. Nous mentionnons la réaction de transamination, la mono N-alkylation, par action du bromure de benzyle, ainsi que la formation de sels de diimmonium, à partir desquels ont été obtenus des tétramino-1.1.2.2 éthanes, des triamino-éthylènes et des nitriles α, β-diaminoacryliques.

Nous avons décrit en 1968, trois diamino-1.2 éthylènes et quelques-unes de leurs propriétés chimiques, en particulier, leur hydrolyse en amino-éthanals ([1]). Nous avons poursuivi ce travail, en préparant de nouveaux termes, et en développant l'étude des propriétés ([2]).

Nous avons obtenu six ènediamines nouvelles à groupements aminés différents (tableau I) en utilisant la méthode que nous avions mise au point ([1]) :



$$CHCl_2—COCl \xrightarrow{HNR_2} CHCl_2—CO—NR_2 \xrightarrow{HNR'_2} (R'_2N)_2CH—CO—NR_2$$
$$\xrightarrow{LiAlH_4} (R'_2N)_2CH—CH_2—NR_2 \xrightarrow{\Delta} \underset{\mathbf{1}}{R'_2N—CH=CH—NR_2}$$

Tableau I.

Diamino-1.2 éthylènes **1**, $R'_2N—CH_A=CH_B—NR_2$.

NR'_2.	NR_2.	É (°C/mm Hg).	RMN. H_A.	RMN. H_B.	RMN. J_{AB}.	Structure.	Rdt (%).
NC_5H_{10}	$N(CH_3)_2$	$63/_{0,5}$	5,1 5,05	5,4 5,45	13 12	*Trans* : 87 % *Cis* : 13 %	54
NC_4H_8O	»	$63/_{0,8}$	5,1	5,55	13	*Trans*	12
NC_5H_{10}	$N(C_2H_5)_2$	$80/_{0,5}$	5,25 (singulet)			»	32
NC_4H_8O	»	$88/_{0,6}$	5,05	5,4	13	»	14
NC_5H_{10}	NC_4H_8	$85/_{0,5}$	5,25	5,75	17	»	63
NC_4H_8O	NC_4H_8	$93/_{0,4}$	5,1	5,85	13	»	28

Leurs propriétés spectrales (infrarouge, RMN, Raman) sont en accord avec une structure *trans* prédominante. Elles présentent en infrarouge, une absorption intense à 900 cm^{-1} attribuable à l'isomère *trans* et aucune bande au-dessous de 750 cm^{-1} pouvant caractériser l'isomère *cis*. Pour un terme, la RMN a détecté une petite quantité d'isomère *cis* (présence de deux spectres AB).

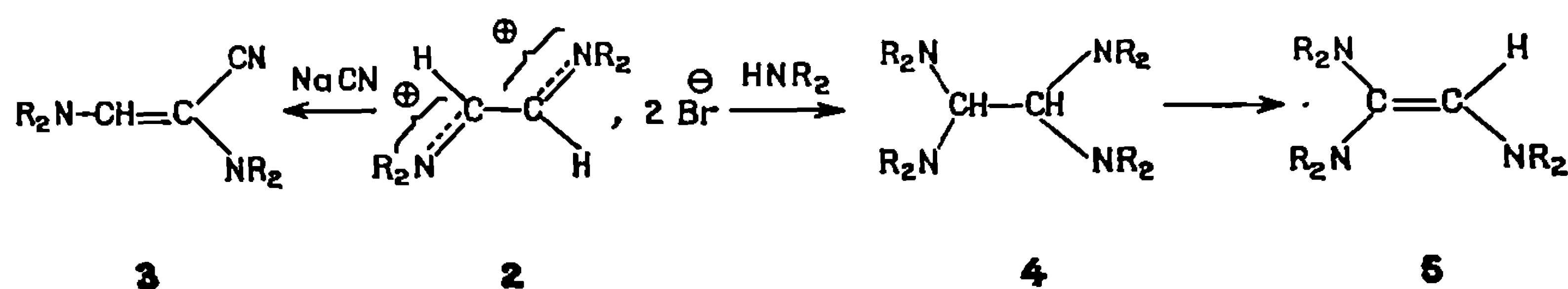
Tous ces termes se transforment spontanément et partiellement en diamino-1.2 éthylènes symétriques, selon une réaction de transamination, en accord avec [3]. Malgré cette propriété, qui explique la médiocrité des rendements en termes mixtes, ils ont pu être isolés avec une pureté supérieure à 90 %.


$$2R_2N\text{—CH=CH—}NR'_2 \rightleftharpoons R_2N\text{—CH=CH—}NR_2 + R'_2N\text{—CH=CH—}NR'_2.$$

En raison de cette réaction de transamination, l'étude des propriétés chimiques a été réalisée sur des termes symétriques, les dipipéridino-1.2 — et dimorpholino-1.2 — éthylènes 1 *a* et 1 *b* déjà décrits [1].

Par action du brome sur ces termes, nous avons isolé des solides cristallisés 2, auxquels la microanalyse et les propriétés spectrales permettent d'attribuer une structure de sels de diimmonium. Le spectre de RMN de 2*a* présente un signal vers 9.10^{-6} (deux protons; $CDCl_3$, TMS); les deux groupements aminés ne sont pas différenciés et leurs massifs sont fortement déplacés vers les champs faibles par rapport à ceux de 1*a*. En infrarouge, on n'observe pas d'absorption entre 500 et 850 cm^{-1} pouvant correspondre à une liaison C—Br. Ces dibromures sont de remarquables intermédiaires de synthèse. Cette propriété a déjà été signalée par Halleux et Viehe [3], qui, sans les isoler, les ont utilisés pour des condensations avec les organométalliques et l'orthophénylènediàmine.

Nous avons obtenu, par action du cyanure de sodium les diaminonitriles 3, et, par action des amines secondaires, les tétramines 4, qui, par distillation, ont fourni les triaminoéthylènes 5, identiques à ceux récemment décrits [4].



Les diaminoéthylènes 1*a* et 1*b*, donnent en présence de bromure de benzyle dans l'acétonitrile, des dérivés mono N-alkylés 6. Ils se condensent sur le bromure d'azonia-anthracène, diène électrophile, avec formation rapide de sels cristallisés 7. Les principales constantes physiques des composés 2 à 7 sont indiquées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Produits obtenus à partir des diaminoéthylènes **1** *a et* **1** *b*[*].

(*).	F ou É (°C).	Rdt (%).	(*).	F ou É (°C).	Rdt (%).
2 *a*.....	F 240	93	5 *a*.....	$É_{0,3}$ 120	94
2 *b*.....	F 250	95	5 *b*.....	$É_{0,2}$ 145 / F 95	92
3 *a*.....	F 54 / $É_{0,6}$ 153	62	6 *a*.....	F 130	96
3 *b*.....	$É_{0,6}$ 180	53	6 *b*.....	F 135	91
4 *a*.....	F 76	75	7 *a*.....	F 182	87
4 *b*.....	F 112	87	7 *b*.....	F 230	89

(*) *a* : NR_2=N⟨piperidino⟩; *b* : NR_2=N⟨ ⟩O.

(*) Séance du 31 août 1970.

(1) L. Duhamel, P. Duhamel et G. Plé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4423.

(2) (*a*) G. Plé, *Thèse* 3e *cycle*, Rouen, 1969; (*b*) P. Duhamel, L. Duhamel et G. Plé, Communication orale, Orsay, septembre 1969.

(3) A. Halleux et G. Viehe, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 1726.

(4) P. Ferruti, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 2721.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Rouen,
76-*Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*

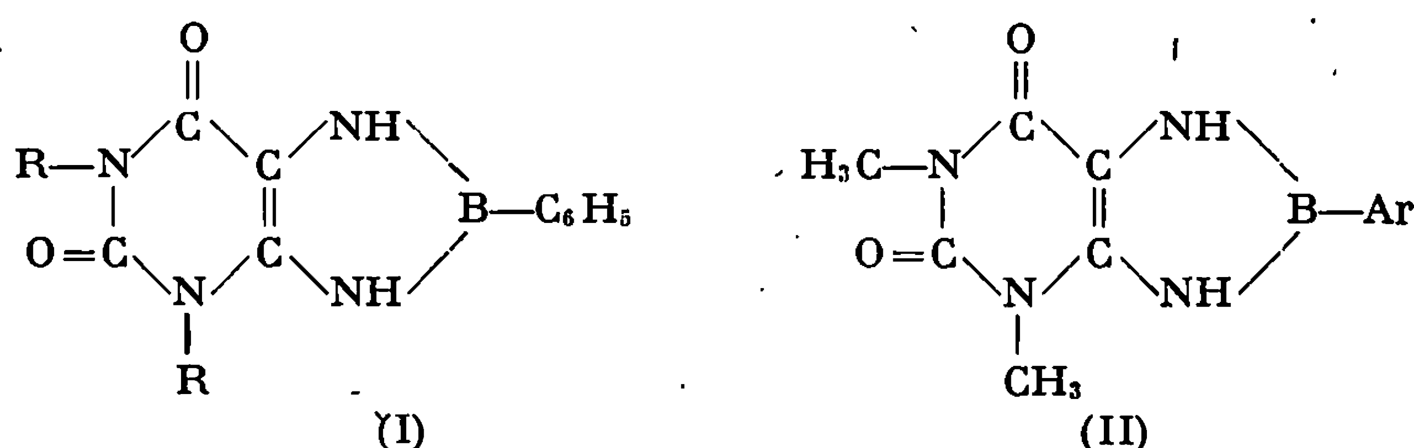
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les arylbora-hydrothéophyllines*. Note (*) de

MM. **Raymond Caujolle** et **Dang-Quoc-Quan**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation du diméthyl-1.3 diamino-5.6 uracile avec les arylboronates de *n*-butyle conduit à des arylbora-8 hydro-7 théophyllines dont la structure est étudiée par spectrométrie infrarouge, RMN et ultraviolette.

La recherche de substances à activité antivirale ou antitumorale a conduit à la synthèse de boraimidazoles substitués ([1]), notamment ceux du type (I), avec $R = CH_3$, C_2H_5, n-C_4H_9 ([2]).

Nous nous sommes proposés d'obtenir des dérivés de substitution sur le groupe phényl attaché à l'atome de bore (II) en condensant le diméthyl-1.3 diamino-5.6 uracile (DMDAU) avec les esters butyliques de divers acides arylboroniques.

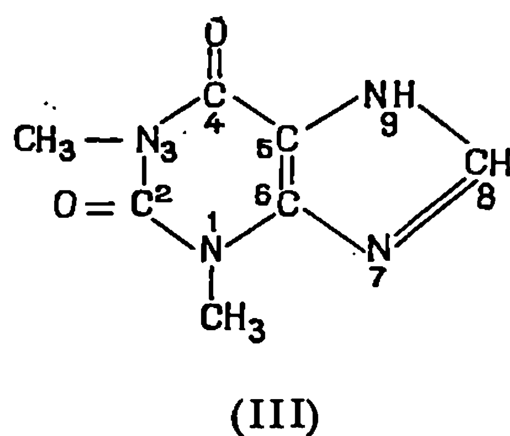


(I) (II)

L'usage de ces esters, dans le xylène chaud ([3]). n'exige que 2 h (sauf pour les arylboroniques orthosubstitués : 6 h) tandis que l'emploi des anhydrides dans le toluène ([2]) exige beaucoup plus de temps. Les rendements sont de 85 à 95 %. On agite, sous azote, dans le xylène anhydre sur bain à 150-160°, le DMDAU avec un excès d'arylboronate de *n*-butyle; l'azéotrope (BuOH, xylène) distille; on filtre à chaud et lave avec du xylène chaud.

Le produit obtenu est pratiquement pur.

Les composés synthétisés sont indiqués dans le tableau ci-après : le premier seul a été décrit jusqu'ici. Par analogie avec la théophylline (III), nous les appellerons arylbora-8 hydro-7 théophyllines.



(III)

TABLEAU.

Constantes des arylbora-8 hydro-7 théophyllines (II).

Ar.	F (°C) (*).	Rdt (%).		Analyse %. C.	H.	N.	B.
C_6H_5	262	89	$C_{11}H_{13}BN_4O_2$	56,28	5,12	21,88	4,23
			trouvé	56,08	5,28	21,60	4,37
o-$CH_3.C_6H_4$	258	94	$C_{13}H_{15}BN_4O_2$	57,80	5,56	20,76	4,00
			trouvé	57,75	5,72	20,58	4,20
m-$CH_3C_6H_4$	291	95	trouvé	57,50	5,64	21,4	–
p-$CH_3C_6H_4$	294	94	trouvé	57,56	5,60	20,48	4,09
o-$CH_3O.C_6H_4$	286	95	$C_{13}H_{15}BN_4O_3$	54,60	5,24	19,59	3,78
			trouvé	54,59	5,36	19,34	4,00
m-$CH_3O.C_6H_4$	293	87	trouvé	54,20	5,20	19,8	–
p-$CH_3O.C_6H_4$	315	87	trouvé	54,00	5,35	19,09	–
p-$Br.C_6H_4$	290	91	$C_{12}H_{12}BN_4O_2Br$	43,05	3,58	16,75	–
			trouvé	43,25	3,76	17,21	–

(*) F : point de fusion instantané au capillaire dans un bain préchauffé (appareil de Buchi-Tottoli).

La structure des composés obtenus est confirmée par microanalyse et par spectrométrie infrarouge, RMN et ultraviolette.

En infrarouge (pastille KBr) tous ces composés présentent les pics caractéristiques prévus par Zimmer ([3]) : 1440-1430 cm^{-1} (fort), 1040-1010 (faible) (caractéristiques de la liaison B—C aromatique) et 1100-1090 (faible) (liaison B—N). Dans la zone 3 500-3 100, vibrations d'allongement des NH, on trouve en général un pic fort, unique, caractéristique des amines secondaires à 3 300 (sauf C_6H_5 : 3 340). Exception doit être faite dans le cas des aryl-*o*-substitués où on observe en général deux pics : *o*-tolyl, 3 460 et 3 320; *o*-anisyl, 3 360 et 3 320; ceci est sans doute lié au phénomène d'empêchement stérique à la rotation autour de la liaison B—Ar.

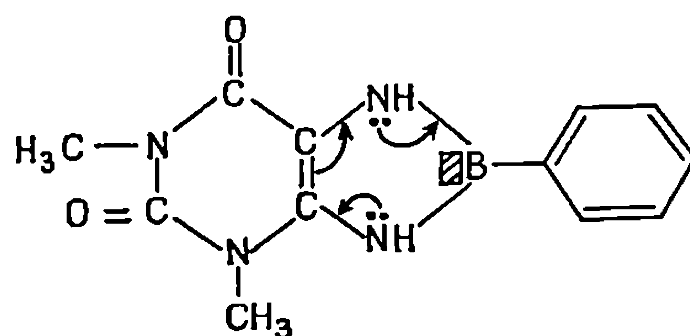
En spectrométrie RMN (à 60 Mc/s dans le DMSO), on retrouve chez tous ces composés les pics caractéristiques des NCH_3 ($\Delta\nu$ par rapport au pic du DMSO vers les champs faibles) à 46 et 36 c/s et des NH ($\Delta\nu = 216\text{-}218$ c/s) observables dans le spectre du DMDAU. En outre, les bandes d'absorption des H aromatiques dans la zone 265 à 325 c/s, en positions différentes suivant le cas (en général multiplets complexes). Enfin des bandes OCH_3 des anisyl :

$$\Delta\nu = 77 \text{ (ortho)}, \quad 74 \text{ (méta et para)};$$

dans le cas des tolyl les C—CH_3 sont difficiles à observer vu la proximité de l'absorption des CH_3 du DMSO.

Les théophyllines borées présentent des spectres ultraviolets analogues avec un maximum d'absorption λ_m : 290-295 mμ; ε_m : 15 000 (dans le dioxanne).

Si l'on compare aux spectres ultraviolets des acides arylboroniques correspondants (λ_m : 270-280 mμ; ε_m : 1000-2 000), on constate que la condensation avec le diaminouracile produit un fort effet bathochrome et surtout hyperchrome. Ce qui s'explique par l'extension du système résonnant ([4]) due à la conjugaison dans le cycle pentagonal entre la lacune électronique du bore, les doublets électroniques *n* des NH, et les électrons π de C=C du DMDAU [*voir* (IV)].



(IV)

Les diverses arylbora hydrothéophyllines sont des dérivés peu stables, se colorant à l'air, peu solubles dans l'eau qui les décompose rapidement.

(La plupart des arylboronates de butyle utilisés n'ont jamais été décrits; ils feront l'objet d'une publication ultérieure.)

(*) Séance du 31 août 1970.

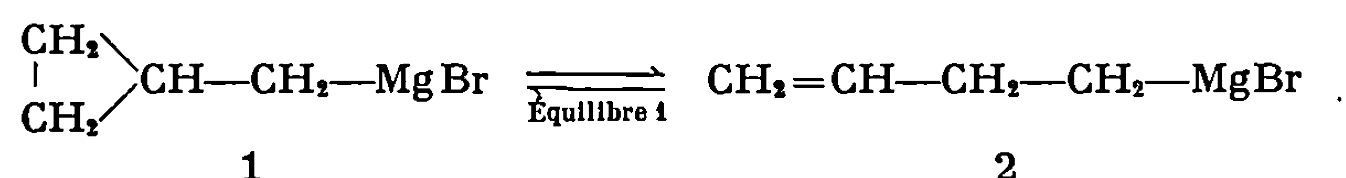
(1) E. Nyilas et A. H. Soloway, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2681.
(2) H. Zimmer, E. R. Andrews et A. D. Sill, *Arzneim. Forsch.*, 17, nº 5, 1967, p. 507-509.
(3) R. J. Brotherton et H. Steinberg, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4632.
(4) Dang-Quoc-Quan, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1562.

(Centre de Recherches sur les Toxicités,
C. N. R. S.,
205, *rue de Narbonne,* 31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

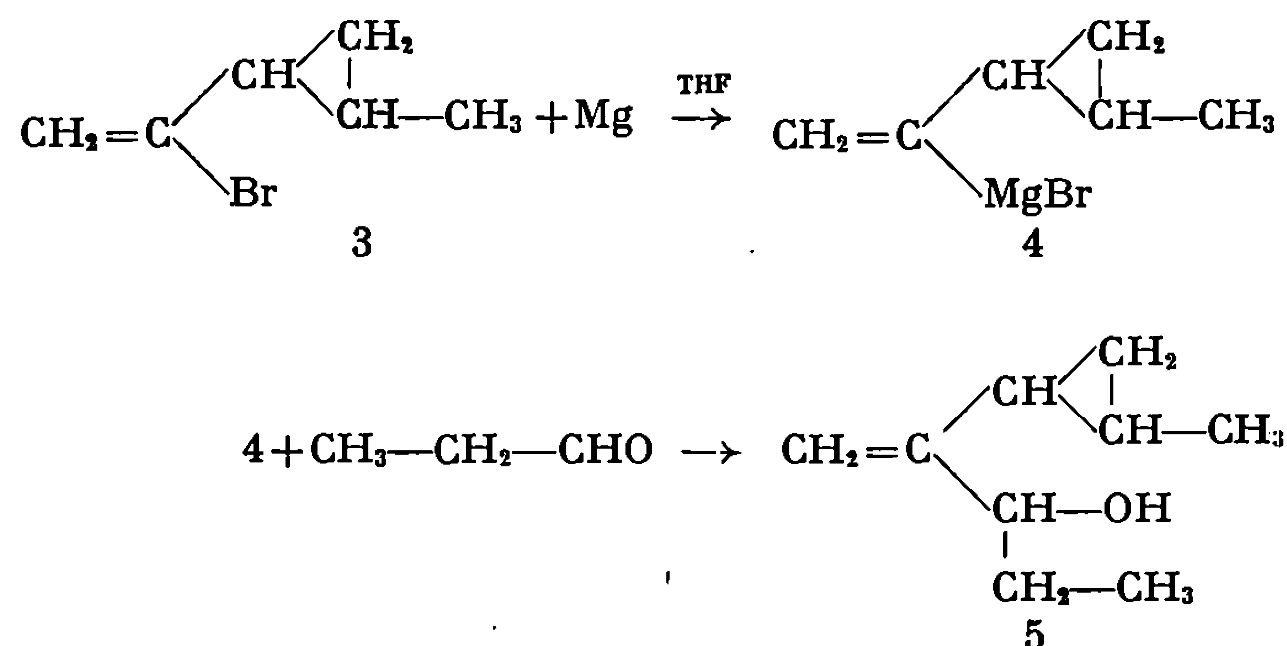
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la stabilité des organomagnésiens α-cyclopropylvinyliques.* Note (*) de MM. **Maurice Santelli** et **Marcel Bertrand**, transmise par M. Henri Normant.

Les organomagnésiens α-cyclopropylvinyliques sont stables et donnent par condensation avec les aldéhydes des alcools normaux à structure vinylcyclopropanique.

On sait que les organomagnésiens obtenus à partir des halogénures de cyclopropylcarbinyle 1 se transposent suivant l'équilibre 1 en organomagnésiens homoallyliques 2 ([1]), la réaction étant très faiblement réversible ([2]).

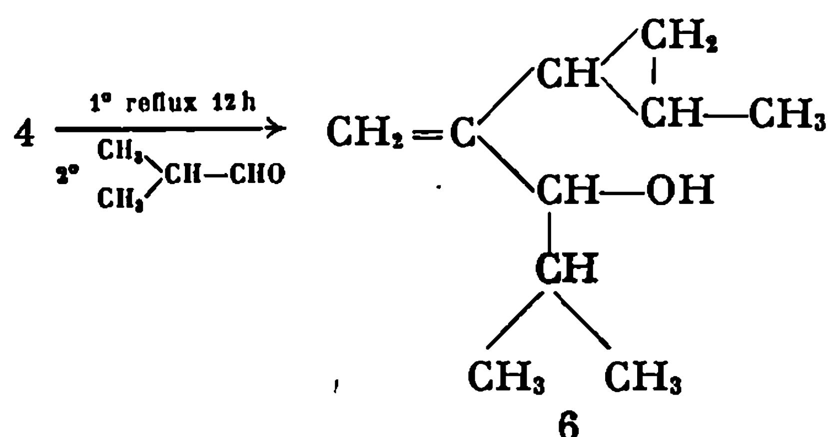


On pouvait donc se demander quelle serait l'évolution d'un organomagnésien α-cyclopropylvinylique tel que 4. En effet, étant donné son analogie formelle avec 1, on s'attendrait à ce qu'il se transpose en organomagnésien β-allénique. Or, si l'on condense le propanal avec le magnésien vinylique 4 préparé à partir du bromure 3 ([3]), le seul alcool significatif obtenu est l'alcool non transposé 5.



La structure de l'organomagnésien 4 invoqué comme intermédiaire a été confirmée par l'étude de son spectre infrarouge dans lequel on note la présence d'une bande à 1637 cm^{-1}, attribuable au groupement vinylique. Aucune bande caractéristique de l'enchaînement allénique, telle que la bande $\nu_{as}(C=C=C)$ située habituellement vers 1960 cm^{-1} ([4]), n'est observée.

Un résultat identique est obtenu lorsque la solution du magnésien dans le THF est portée à reflux pendant 12 h avant d'être condensé sur l'isobutanal. Le seul alcool significatif est alors l'alcool 6.

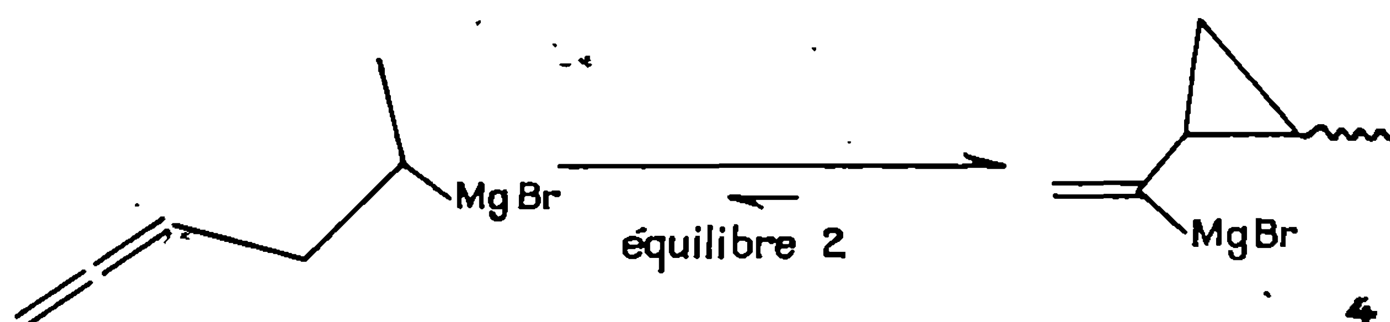


La structure proposée pour les produits repose sur leurs données spectroscopiques (infrarouge et RMN) rassemblées dans le tableau suivant.

E (°C/mm.Hg).	53/45	51/2	54/4
n_D^t à t°C.......	1,4752 (22)	1,4625 (20)	1,4525 (28)
		Infrarouge (cm^{-1}).	
ν(C=C).......	1630	1640	1640
		RMN (δ en parties par million, référence int. T. M. S., solv. CCl_4).	
δ_{H_a}...........	5,28, doubl. J_{ab} = 1,8 Hz	4,48, doubl. J_{ab} = 1,3 Hz	4,50, doubl. J_{ab} = 1 Hz
δ_{H_b}...........	5,52, quadrup. J_{be} = 1,65 Hz	4,75, quadrup. J_{bh} = 1,3 Hz	4,72, quadrup. J_{ab} = 1 Hz
δ_{H_c}...........	1,02	0,88	0,875
δ_{H_d}...........	0,5, multip.	0,4, multip.	0,41, multip.
δ_{H_e}...........	–	4,0, trip. J_{ef} = 6,7 Hz	3,78, doubl. J_{ef} = 6,5 Hz
δ_{H_f}...........	–	1,6, quintup. J_{fg} = 7,8 Hz	1,9, multip. J_{fg} = 6,1 Hz
δ_{H_g}...........	–	0,88, trip.	0,91, doubl.

Il semble donc que les organomagnésiens α-cyclopropylvinyliques soient incomparablement plus stables que leurs analogues saturés 1. Ce résultat vient confirmer un travail récent concernant l'organomagnésien du bromo-5 pentadiène-1.2, organomagnésien β-allénique qui se transpose par chauffage en organomagnésien α-cyclopropylvinylique (5).

Contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'équilibre 1 où la forme ouverte est la seule détectable, on peut donc conclure que l'équilibre 2 est nettement en faveur de la forme cyclisée 4.



(*) Séance du 31 août 1970.

(1) J. D. Roberts et R. H. Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2509.

(2) M. S. Silver, P. R. Shafer, J. E. Nordlander, C. Ruchardt et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2646.

(3) H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 728.

(4) J. H. Wotiz et D. E. Mancuso, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 207.

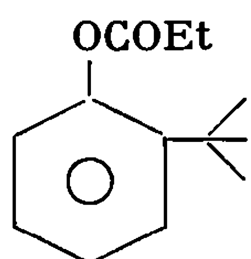
(5) H. G. Richey Jr et W. C. Kossay Jr, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2313.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S.*,
n° 109,
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, 13-*Marseille*, 3e,
Bouches-du-Rhône.)

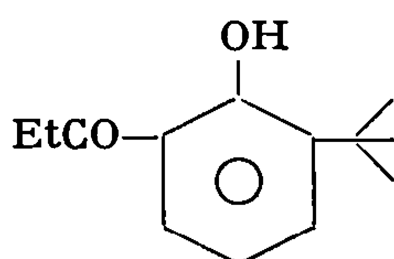
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de Fries. Acylphénols obtenus dans la transposition du propionate de tert-butyl-2 phényle.* Note (*) de MM. **Robert Martin**, **Jean-Marie Bétoux** et **Gérard Coton**, présentée par M. Henri Normant.

Comparaison de l'activité catalytique de divers acides de Lewis dans la transposition du propionate de tert-butyl-2 phényle en solution dans le nitrométhane à 20°. Classement de ceux-ci en quatre groupes.

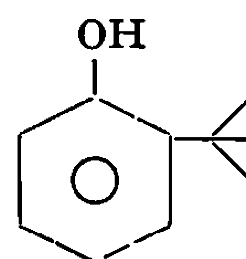
La transposition de Fries du propionate de tert-butyle-2 phényle [1], effectuée en solution dans le nitrométhane, catalysée par $TiCl_4$, $NbCl_5$, conduit aux acylphénols attendus 2 *c* et 2 *d*. La production élevée du composé para est favorisée par les conditions douces de la réaction. Les rapports des isomères ortho sur para sont les suivants : Avec $TiCl_4$, 1/4; avec $NbCl_5$, 1/2. L'élévation de la température modifie peu les résultats. Cette même réaction est obtenue par irradiation de la solution éthanolique de l'ester 2 *b* (254 nm), mais les rendements en ortho et en para sont identiques. $TaCl_5$ conduit aussi aux phénols 2 *c* et 2 *d*. Cependant, la transposition de l'ester 2 *b*, réalisée avec ce catalyseur, élabore des petites quantités de produits secondaires. Ils sont dus à la dégradation du tert-butyl-2 propionyl-6 phénol en présence de $TaCl_5$.



2 *b*



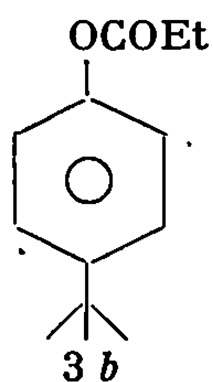
2 *c*



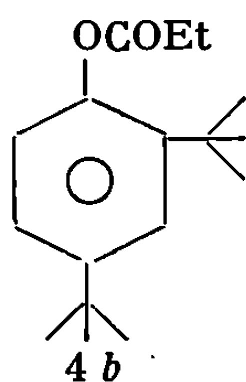
COEt

2 *d*

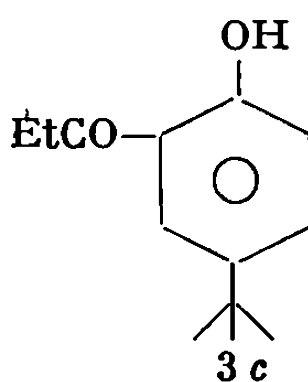
Le second groupe de catalyseurs comporte $ZrCl_4$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ et $GaCl_3$. Dans ces essais, la migration du groupe tert-butyle sur l'ester prime la transposition proprement dite, selon le mécanisme exposé en [2]. On obtient les acylphénols 3 *c* et 4 *c* dérivant des esters intermédiairement formés 3 *b* et 4 *b*.



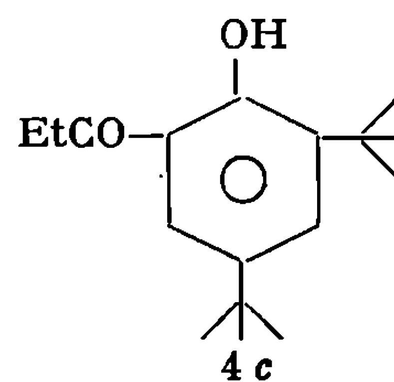
3 *b*



4 *b*



3 *c*

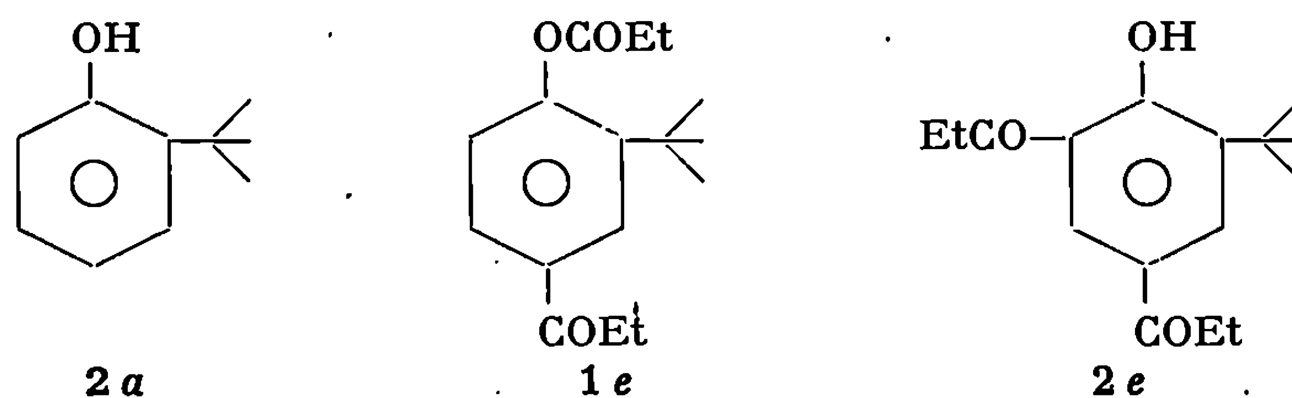


4 *c*

On obtient principalement le phénol 3 *c* en fin de réaction. La teneur est supérieure à 50 %.

$SbCl_5$ et $ReCl_5$ forment le troisième groupe de catalyseurs. Avec ceux-ci, la réaction est quasi instantanée, la disparition de l'ester demandant moins de 5 mn. On obtient de grandes quantités de phénol 2 *d* ($> 50\ \%$), accompagnées de petites quantités de composés formés par les catalyseurs du second groupe.

Un composé nouveau (2 *e*) est isolé dans ces réactions rapides. Ce composé est obtenu par acylation simultanée des positions ortho et para par rapport à l'hydroxyle du phénol 2 *a*.



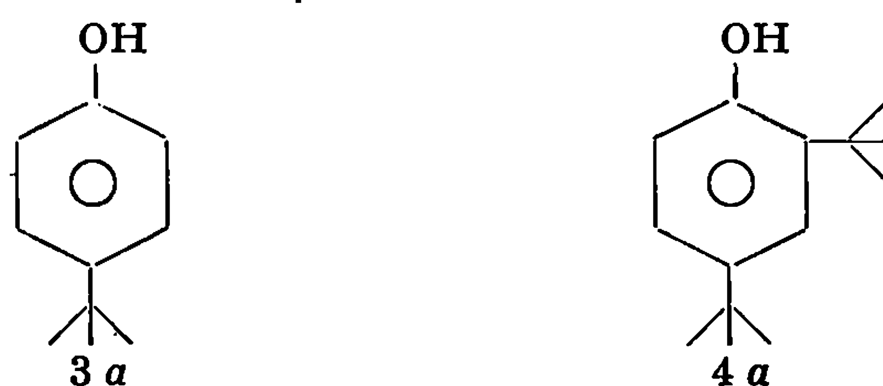
Effectivement, le diacylphénol 2 *e* est également obtenu par réaction de Friedel-Crafts. Le phénol 2 *a*, en solution dans le nitrométhane, en présence de chlorure de propionyle et de $SbCl_5$, conduit aux phénols 2 *d* et 2 *e*. Le phénol 2 *d*, placé dans les mêmes conditions, élabore surtout le cétoester 1 *e*.

Le tert-butyl-2 di-propionyl-4.6 phénol n'est pas obtenu par transposition du cétoester 1 *e*. Nous savons, en effet, que cette réaction n'a pas lieu si le reste phénolique porte un groupe propionyle ([3]). La présence du composé 2 *e* fournit un argument supplémentaire au caractère intermoléculaire de la réaction. Elle apporte aussi un second élément en faveur d'un mécanisme commun pour l'élaboration des ortho et paraacylphénols, le premier étant fourni par l'obtention des phénols 2 *c* et 2 *d* en traitant l'ester 2 *b* par $TiCl_4$. En effet, dans les conditions de l'expérience, le phénol 2 *d* ne s'isomérise pas en phénol 2 *c*.

Un temps de contact prolongé de l'ester 2 *b* avec $SbCl_5$ et $ReCl_5$ conduit à la formation de goudron abondant.

Le quatrième groupe compte les catalyseurs peu actifs ou inactifs. $SiCl_4$ et PCl_5 ne donnent pas de complexes de coordination et sont sans action sur l'ester que l'on récupère quantitativement.

Avec BCl_3, on constate l'hydrolyse de l'ester 2 *b* avec production du phénol correspondant 2 *a*. Avec $HfCl_4$, on constate également la disparition de l'ester 2 *b*, mais le phénol 2 *a* obtenu s'isomérise en phénols 3 *a* et 4 *a*.



Cependant, on ne note pratiquement pas la présence d'acylphénol.

En conclusion, on est amené à envisager deux évolutions fondamentales distinctes, mais capables de se superposer :

1. Le groupe acyle subit une scission, avec formation de phénol, seule réaction avec BCl_3. La scission est suivie d'une acylation de noyau, donnant les produits classiques de la transposition de Fries (catalyseurs du 1er groupe). Une seconde acylation peut s'y ajouter (3e groupe).

2. Le groupe *t*-butyle peut subir une scission qui ne touche pas la fonction ester. Cet ester phénylique simple est substitué suivant Friedel-Crafts pour donner l'isomère parasubstitué et l'ester disubstitué. $HfCl_4$ permet la même réaction sur le *t*-butylphénol libre (catalyseurs du 2e et du 3e groupe). Une transposition de Fries peut alors se faire en une deuxième étape. Les catalyseurs les plus actifs (3e groupe) conduisent à une diacylation.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

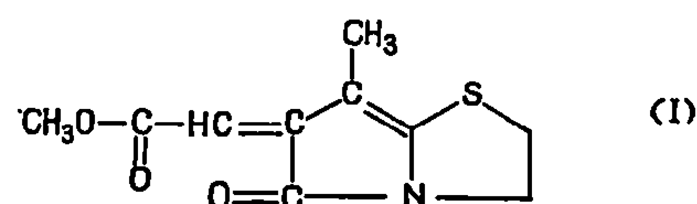
(1) MARTIN et BÉTOUX, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1571.
(2) MARTIN et BÉTOUX, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1243.
(3) FARINHOLT, HARDEN et TWISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 3383.

(*Société Clin-Byla,*
94, *rue de Paris,*
91-*Massy, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de l'acétylène dicarboxylate de méthyle et de l'éthyl-2 thiazoline en présence de composés insaturés.* Note (*) de Mlle Catherine Divorne et MM. Pierre Joly et Jean Roggero, transmise par M. Max Mousseron.

L'acétylène dicarboxylate de méthyle (DAD) s'additionne sur les thiazolines pour donner des composés de structure variable selon le solvant utilisé [(1), (2)]. La réaction précédente est également sensible à la présence dans le milieu réactionnel de composés insaturés.

Lorsque l'on ajoute par petites fractions une quantité stœchiométrique de DAD à une solution équimoléculaire d'éthyl-2 thiazoline et d'un composé insaturé on obtient un mélange de divers adduits parmi lesquels le produit principal, facilement isolable par cristallisation ou par chromatographie est le méthyl-7 oxo-5 carbométhoxyméthylène-6 tétrahydro-2.3.5.6 pyrrolo-[2.1-*b*] thiazole (I).



Les composés insaturés utilisés au cours de cette réaction ont été : la méthyl-vinyl-cétone, la méthacroléine, la benzalacétone, l'anhydride maléique, le mésoxalate d'éthyle, le méthacrylate de méthyle et l'azocarboxylate d'éthyle. Dans tous les cas il apparaît qu'une réaction intervient préalablement entre la base azotée et le composé insaturé bien que, dans les conditions de l'expérience, aucune substance définie n'ait pu être isolée. D'autre part, en l'absence d'un tel composé, le produit obtenu est une dihydro-5.6 thiazolino-[3.2-*a*] azépine comme nous l'avions précédemment montré (2). Ce fait doit être pris en compte pour proposer un mécanisme pour la formation de (I).

Les propriétés physiques et analytiques de (I) sont en accord avec la structure proposée :

Microanalyse. — $C_{10}H_{11}O_3NS$: Calculé %, C 53,31; H 4,92; N 6,21; trouvé %, C 53,02; H 4,89; N 5,75.

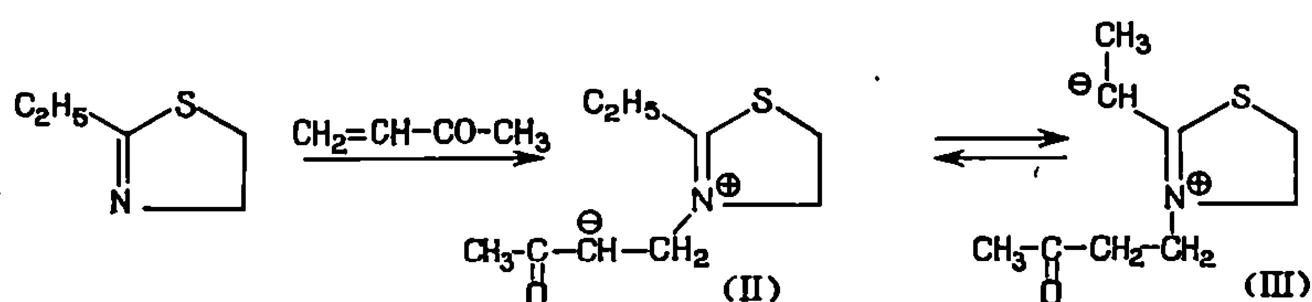
Mesure de masse. — Masse calculée : 225,045961; masse trouvée : 225,045171 (mesure sur un appareil « A. E. I. » modèle M. S. 9).

Infrarouge (solution CCl_4). — 1695 (ester), 1650 (oxo), 1590 : ν(C=C); 1165, 1130 : ν(C—C). On remarque l'abaissement considérable des fréquences ν(C=O) de la fonction ester et de la fonction oxo, ce qui est en accord avec le spectre ultraviolet pour indiquer une large délocalisation électronique.

Ultraviolet. — En solution 4.10^{-5} mole.l^{-1} dans le méthanol on relève les bandes d'absorption suivantes : 205, 237, 320 et 455 nm (Log ε : 4,08, 4,05, 4,18 et 3,48).

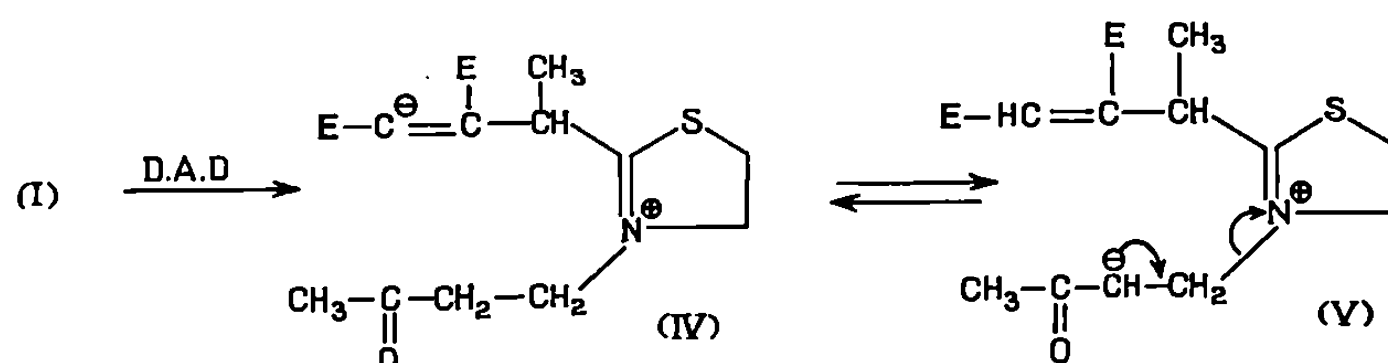
Résonance magnétique nucléaire (dans $CDCl_3$). — On observe trois singulets : $\delta = 1{,}70.10^{-6}$ (CH_3-7), $3{,}66.10^{-6}$ (CH_3-ester) et $5{,}84.10^{-6}$ (H vinylique). Les groupes CH_2 en position 2 et 3 forment un système A_2X_2 avec J = 6,7 Hz, dont les triplets sont centrée sur $3{,}50.10^{-6}$ (position 2) et $4{,}28.10^{-6}$ (position 3).

Mécanisme de formation. — Zugravescu et coll. (³) isolent les ylides stables issus de l'addition de la phtalazine et de divers composés insaturés (anhydride maléique, N-phénylamaléinimide, DAD). Nous pouvons raisonnablement penser pour notre part que nos composés insaturés forment avec la thiazoline des zwitterions de Michael non isolables, mais stabilisés en solution méthanolique, et que, d'autre part, une prototropie est possible dans le même milieu :

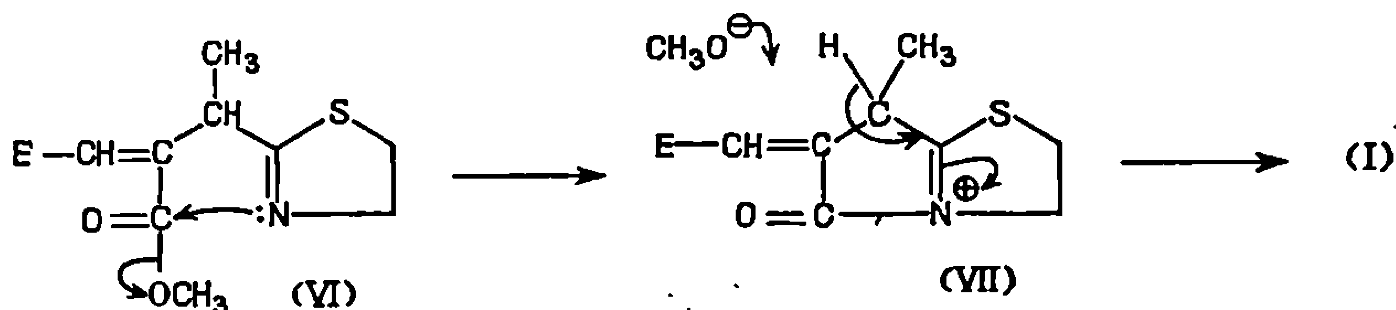


Cette prorotropie est également admise par Acheson pour interpréter une cycloaddition sur le cycle thiazolique (⁴).

Par fixation d'une molécule de DAD sur le zwitterion il peut alors se former un nouveau composé (IV) également isomérisable.



E = $-COOCH_3$: La fixation du composé insaturé étant certainement réversible on peut considérer son élimination qui permet à l'atome d'azote de retrouver ses propriétés nucléophiles, ce qui conduit à la fermeture du second cycle et, après élimination d'un proton, au composé I.



Le schéma réactionnel proposé confère au composé insaturé un rôle catalytique, ce qui est en accord, d'une part avec le fait que des produits

très divers peuvent être utilisés, d'autre part avec celui que la réaction évolue de manière très différente en son absence. On doit également noter le fait que la structure de (I) n'est pas compatible avec une attaque du DAD par l'azote hétérocyclique. Nous avons noté dans la littérature une réaction voisine ayant pour résultat l'addition de 2 molécules d'isocyanate de phényle avec une molécule de DAD en présence de pyridine ([5]).

La propyl-2 thiazoline se comporte comme l'éthyl-2 (le composé obtenu porte en position 7 le groupement éthyle), mais la méthyl-2 thiazoline donne essentiellement la dihydro-5.5 thiazolino-[3.2-*a*] azépine comme en l'absence du composé insaturé.

(*) Séance du 27 juillet 1970.

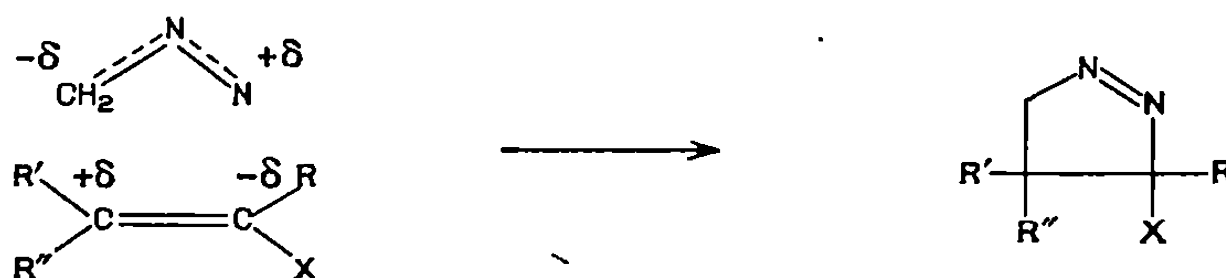
([1]) J. Roggero et C. Divorne, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 870.
([2]) C. Divorne et J. Roggero, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 615.
([3]) M. Petrovanu, A. Saucius, I. Gabe et I. Zugravescu : (*a*) *Rev. roum. Chim.*, 13, 1968, p. 513; (*b*) *Ibid.*, 14, 1969, p. 1153.
([4]) R. M. Acheson, M. W. Foxton et G. R. Miller, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 3200.
([5]) R. Huisgen, M. Morikawa, K. Herbig et E. Brunn, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 1094.

(C. S. U.
et Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 126,
Structure et Réactivité
en Chimie hétérocyclique,
33, rue Louis-Pasteur, 84-Avignon,
Vaucluse.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition préférentielle du diazométhane sur l'une des faces d'un système hétérocyclique insaturé.* Note (*) de M. **Nagui El Ghandour** et **Jacques Soulier**, transmise par M. Max Mousseron.

La cycloaddition du diazométhane sur le diméthyl-2.4 méthoxy-4 butène-3 olide conduit à un mélange, dans des proportions 80/20, de deux Δ_1-pyrazolines bicycliques diastéréoisomères; le groupement méthyle en 4 du buténolide, par son effet stérique, gêne l'attaque du diazométhane : ce méthyle se retrouve en configuration exo dans la pyrazoline prépondérante.

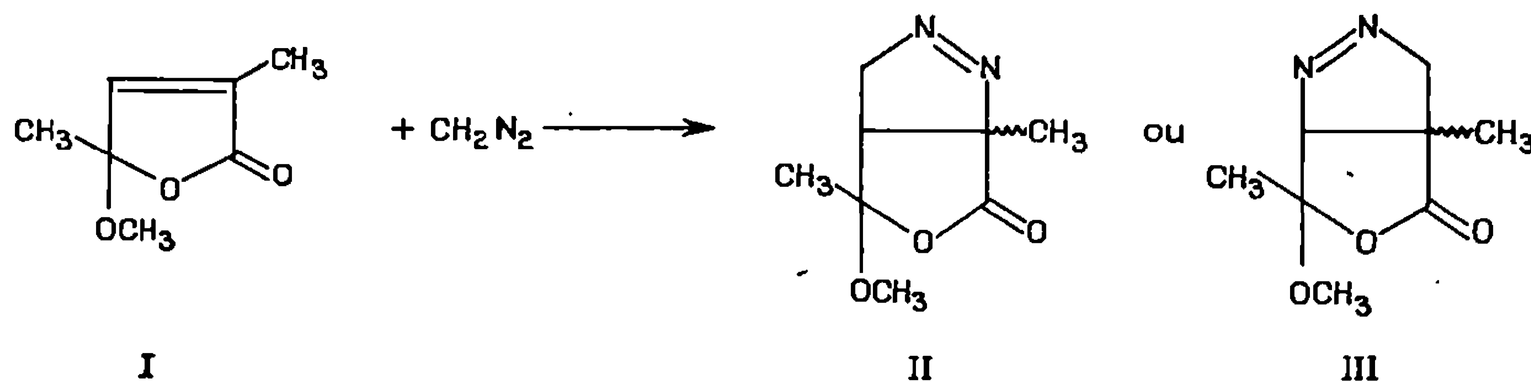
La cycloaddition du diazométhane sur une double liaison activée ne conduit le plus souvent qu'à une seule pyrazoline, dont on peut en général prévoir la structure par application de la règle de von Auwers [1] qui suppose une polarisation des réactifs conduisant au schéma réactionnel suivant, où X est un groupement attracteur :



La double liaison, en Δ_1 ici, peut migrer en Δ_2 si R est un atome d'hydrogène; par ailleurs, la stéréochimie de l'alcène se retrouve dans la pyrazoline; quelques doubles sens d'addition du diazométhane, diminuant la généralité de la règle de von Auwers, ont été décrits [[2] à [5]].

Lorsqu'on étudie la cycloaddition du diazométhane sur un cyclène dissymétrique par rapport au plan moyen du cycle, on peut envisager l'obtention de deux pyrazolines diastéréoisomères, selon que l'attaque du diazométhane se fait sur une face du cycle ou sur l'autre; peu d'études de ce genre ont été faites : l'addition du diazométhane sur un stéroïde Δ_{15} ou Δ_{16} conduit à un cycle pyrazolinique de configuration α [6]; l'addition du diméthyl-diazométhane sur le dichloro-3.4 cyclobutène *cis* conduit à deux pyrazolines, où les atomes de chlore sont *endo* dans un cas, *exo* dans l'autre [7]; il est à noter que l'addition du diazométhane ou du diazo-1 propane conduit exclusivement aux composés *endo*.

Nous avons étudié dans cette perspective l'addition du diazométhane sur le diméthyl-2.4 méthoxy-4 butène-2 olide (I) obtenu par estérification



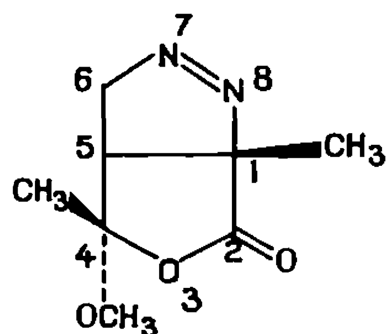
acidocatalysée du lactol de l'acide α-méthyl β-acétyl-acrylique [(8), (9)]; nous avons obtenu, après un contact d'une semaine des réactifs en solution éthérée, un composé (analyse : N %, calculé, 15,21; trouvé, 15,40) qui par son spectre RMN se révèle être un mélange de deux isomères dans le rapport 80/20.

Il s'agit de deux pyrazolines Δ_1 (en infrarouge pas de bande ν_{N-H}, et en ultraviolet, $\lambda_{Max}^{EtOH} = 321$ nm, $\log \varepsilon = 2{,}54$, absorption caractéristique de ce type de pyrazolines); la bande $\nu_{C=O}$ à 1795 cm^{-1} montre que le cycle méthoxy lactonique est conservé.

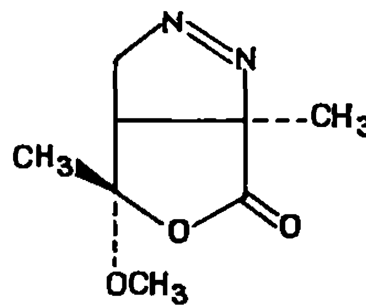
Spectre RMN ($CDCl_3$, TMS).

	Intégration : 80 %. δ.	Intégration : 20 %. δ.
—CH_3 en 1	1,55 (s)	1,55 (s)
—CH_3 en 4	1,60 (s)	1,71 (s)
—O—CH_3 en 4	3,22 (s)	3,44 (s)
3 protons en 5.6. A	5,32 (quad.) $\lvert J_{AM} \rvert$ = 18,4 Hz	5,30 (quad.) $\lvert J_{AM} \rvert$ = 18,4 Hz
M	4,35 (quad.) $\lvert J_{AX} \rvert$ = 1,8 Hz	4,33 (quad.) $\lvert J_{AX} \rvert$ = 1,8 Hz
X	2,59 (quad.) $\lvert J_{MX} \rvert$ = 7,6 Hz	2,57 (quad.) $\lvert J_{MX} \rvert$ = 7,6 Hz

Le spectre RMN met en évidence, pour chacun des isomères, un système AMX, ce qui exclut la structure (III); la structure (II), seule possible, correspond au sens d'addition attendu par l'application de la règle de von Auwers. Les deux isomères obtenus ont donc les structures (II *a*) et (II *b*).



IIa



IIb

L'identification de chacun des diastéréoisomères est réalisée en observant que lorsqu'il est en configuration *endo*, le méthyle ou le méthoxy en 4 est dans la zone de blindage de la double liaison N=N; nous en déduisons que le mélange comprend 80 % de (II *a*) et 20 % de (II *b*).

Lors de la cycloaddition du diazométhane sur (I), le méthyle en 4 exerce donc un effet stérique supérieur à celui du méthoxy : ceci peut être interprété en considérant que la durée de l'état de transition de la réaction serait de l'ordre de 10^{-15} s, alors que la période de rotation du groupe méthoxy autour de l'axe C—O serait de 10^{-12} s; dans ces conditions le méthoxy aurait un effet stérique « apparent » inférieur à celui du méthyle.

Une explication analogue peut être fournie en série stéroïdique, où la face α est moins encombrée que la face β.

Nous avons remarqué que dans les mêmes conditions (deux semaines de contact en solution éthérée à température ambiante), le diazométhane ne s'additionne pas de façon appréciable sur le triméthyl-2.3.4 méthoxy-4 butène-2 olide. Ceci pourrait être attribué à une gêne stérique du méthyle en 3.

En conclusion, l'existence de deux possibilités d'attaque par le diazométhane vis-à-vis du plan de l'oléfine est mise en évidence. La différence de pourcentage des pyrazolines obtenues est expliquée par la gêne stérique à l'approche de la molécule du dipolarophile qui favorise une face par rapport à l'autre.

(*) Séance du 7 septembre 1970.

(1) K. von Auwers et U. Unguemach, *Chem. Ber.*, 66, 1933, p. 1205.
(2) K. von Auwers et F. Konig, *Ann. Chem.*, 496, 1932, p. 46.
(3) K. von Auwers et E. Cauer, *Ann. Chem.*, 470, 1929, p. 303.
(4) W. E. Parham, F. D. Blade et D. R. Theissen, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 2415.
(5) O. Henri-Rousseau, *Thèse de spécialité*, Montpellier, 1970.
(6) C. H. Tarboe, *The Chemistry of Heterocyclic compounds, Pyrazoles, pyrazolones, indazoles and condensing rings*, J. Wiley and Sons, New York, 1967, p. 229.
(7) M. Franck-Neumann, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 8, n° 3, 1969, p. 210.
(8) R. Scheffold et P. Dubs, *Helv. Chim. Acta*, 50, 1967, p. 798.
(9) N. L. Wendler et H. L. Sates, *J. Org. Chem.*, 32, n° 3, 1967, p. 849.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
C. S. U.,
66-*Perpignan,*
Pyrénées-Orientales.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur un nouveau glycoside du kaempférol, extrait de* Cardamine pratensis. Note (*) de Mlle **Annie Grouiller**, MM. **Kurt Egger** et **Henri Pacheco**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

A partir des fleurs de *Cardamine pratensis* (Crucifères) a été isolé un nouveau triglycoside du kaempférol présentant les propriétés d'un D-diglucosyl-3 α-D-glucosyl-7 kaempférol.

Les pigments flavoniques des Crucifères n'ont pas été jusqu'à présent systématiquement étudiés; seuls les pigments de quelques variétés ont été examinés [(1) à (8)]. A partir des fleurs de *Cardamine pratensis* nous avons extrait avec de l'éthanol bouillant un composé nouveau qui a été purifié par chromatographie sur papier puis cristallisation dans le méthanol (Analyse élémentaire : $C_{33}H_{40}O_{21}$, $3\,H_2O$, calculé %, C 47,94, H 5,57; trouvé %, C 47,78, H 6,22). L'hydrolyse acide totale de ce composé (HCl 2 N; reflux : 2 h) a libéré dans le rapport 1/3 du kaempférol dosé par spectrophotométrie ultraviolette et du glucose dosé par chromatographie sur papier. La nature triosidique de la substance est confirmée par son comportement chromatographique (9).

L'examen du spectre ultraviolet en présence de différents réactifs et comparativement à celui d'autres produits indique que les hydroxyles en 5 et 4′ du kaempférol sont libres tandis que les hydroxyles en 3 et 7 sont bloqués [(10), (11)] :

— en présence de chlorure d'aluminium, réactif chélatant, déplacement bathochrome des bandes I (47 nm) et II (7 nm) avec dédoublement : hydroxyles en 5 libre, en 3 bloqué;

— en présence d'acétate de sodium, déplacement bathochrome de la bande I (7 nm); pas de déplacement de la bande II : hydroxyle en 7 bloqué;

— en présence d'éthylate de sodium, réactif ionisant, déplacement bathochrome des bandes I (27 nm) et II (4 nm); mais stabilité du spectre : hydroxyle en 4′ libre, en 3 bloqué.

Ces faits sont confirmés par la fluorescence brune sur papier en lumière ultraviolette et par la libération d'un composé présentant les caractéristiques du glucosyl-7 kaempférol, par hydrolyse partielle (HCl N/2; ébullition : 0,5 h).

D'après ces données, le triglycoside serait un diglucosyl-3 glucosyl-7 kaempférol ou un diglucosyl-7 glucosyl-3 kaempférol. L'ambiguïté est levée par hydrolyse enzymatique avec l'α-glucosidase (« Sigma and General Biochemicals ») dont nous avons vérifié la spécificité α : cette hydrolyse (tampon phosphate pH 6,8; 37°; 24 h) fournit intégralement une substance qui a le même comportement chromatographique et spectral qu'un échan-

tillon de sophorosyl-3 kaempférol ([20]). Le triglycoside est donc un D-diglucosyl-3α-D-glucosyl-7 kaempférol. Cette configuration α de la liaison osidique est confirmée par le pouvoir rotatoire spécifique du triglycoside, faiblement négatif. La configuration α des liaisons osidiques est très rare. A notre connaissance deux cas semblables seulement sont décrits : celui d'un glucoside stérolique cardiotonique isolé de « Urginea altissima Baker », l'α-D-glucopyranoside en 3 de la scilliglaucosidine ou scilliglaucoside ([12]) et celui moins certain d'un glucoside stérolique isolé de « l'*Erysimum perofskianum* » (Crucifères), l'éryperoside qui serait l'(α-D-glucopyranosido)-D-digitoxoside de la strophanthidine ([13]).

TABLEAU I.

Propriétés du D-diglucosyl-3 α-D-glucosyl-7 kaempférol isolé de Cardamine pratensis.

λ_M (nm).	Triglucoside.	Diglucosyl-3 kaempférol.	Kaempférol.
EtOH (95°)	268 et 353	266 (299) 350	269 et 368
$AlCl_3$	275 (300) 340 et 400	275, 302, 344 et 393	230, 275, 350 et 420
NaOAc	268 et 360	225, 275, 302 et 372	274 et 387
NaOEt	272 (300) (335) et 380 (stable)	211, 272, 320 et 395 (assez stable)	235, 283 et 422 (instable)

Spectre RMN (solvant DMSO; produit de référence : TMS); déplacements chimiques en 10^{-6} (valeur δ) à : 8,15 (d; H-2′ et 6′); 6,95 (d; H-3′ et 5′); 6,82 (d; H-8); 6,45 (d; H-6); 5,6, 5 et 4,6 (3 m; 3 protons des 3 liaisons glucosidiques); 3,2 à 3,9 (m; autres protons osidiques).

$[\alpha]_D^{25} - 16°$ (H_2O; $c = 0{,}015$).

L'enchaînement de la liaison glucose-glucose au niveau du carbone 3 du kaempférol n'est pas encore déterminé. L'hydrolyse enzymatique par la β-glucosidase conduit au même résultat qu'avec l'α-glucosidase : obtention d'un produit identique au sophorosyl-3 kaempférol; mais la β-glucosidase utilisée (« NBC ») s'est révélée contenir de l'α-glucosidase. Donc en fait le triglycoside n'est pas attaqué par la β-glucosidase. Toutefois cette expérience n'est pas significative de l'absence d'une liaison β en position 3, puisque la vitesse d'hydrolyse enzymatique est parfois très lente sur cette position ([14]) en particulier pour les sophorosides-3. Aussi l'hypothèse de la présence du sophorose a-t-elle été formulée d'autant plus que ce sucre a déjà été trouvé en C-3 d'un flavonol dans les fleurs de deux autres Crucifères : *Brassica napus* L. et *Sinapis arvensis* L. ([15]). De plus le sophorosyl-3 glucosyl-7 kaempférol est un composé naturel connu isolé des fleurs de Petunia hybrida ([16]). Tandis que l'hydrolyse acide partielle de ce glucoside fournit du glucosyl-7 kaempférol et du sophorose, l'hydro-

lyse partielle de notre triglycoside libère du glucosyl-7 kaempférol et du glucose, mais pas de sophorose; nous avons vérifié qu'un échantillon de ce diholoside ([20]) traité dans les mêmes conditions n'est pas coupé. Il semble donc que le diholoside en 3 soit différent du sophorose.

TABLEAU II.

Substances.	R_f sur papier Whatman n° 1 But./Ac OH/H_2O : 4/1/5.	R_f CCM (polyamide Et OH/H_2O : 3/2).	Fluorescence ultra-violette.
Triglucoside	0,17	0,95	Brune
Diglucosyl-3.7 kaempférol	0,28	0,82	»
Diglucosyl-3 kaempférol	0,45	0,74	»
Glucosyl-7 kaempférol	0,51	0,35	Jaune
Glucosyl-3 kaempférol	0,73	0,35	Brune
Kaempférol	0,85	—	Jaune

L'oxydation du triglycoside par l'eau oxygénée selon la méthode de B. V. Chandler et K. A. Harper ([17]) ne fragmente pas la molécule au niveau du diholoside.

Enfin si le spectre RMN confirme la structure du kaempférol et la fixation du glucose sur les carbones 3 et 7 [([18]), ([10])], il ne permet pas d'établir l'enchaînement de la liaison glucose-glucose. Seule une méthylation totale de la substance suivie d'une hydrolyse et de l'identification des oses méthylés permettra sans doute de préciser la structure.

(*) Séance du 7 septembre 1970.

([1]) J. B. HARBORNE, *Comparative Biochemistry of the Flavonoids*, Academic Press, London, 1967, p. 152-154.

([2]) H. PACHECO : (*a*) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 37, 1955, p. 723; (*b*) *les hétérocycles oxygénés* (Colloques internationaux C. N. R. S., 1957, p. 129; (*c*) *C. R. Soc. Biol.*, 1957, p. 1551; (*d*) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 511.

([3]) G. CLAIR, P. DELAVEAU et R. PARIS, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 110, nos 1-2, 1963.

([4]) H. F. MAKSYNTINA, U. I. LITVINENKO et I. P. KOVALEV, *Khim. Prir. Socdin.*, 2 (6), 1966, p. 388.

([5]) N. P. MAKSJUTINA, *Khim. Prir. Soedin*, 3, 1967, p. 151.

([6]) L. HÖRHAMMER, H. WAGNER, H. KRAMER et L. FARKAS, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 2301.

([7]) N. S. KUCHINSKAYA, *Tr. Inst. Fiziol., Akad. Nauk. Kaz. S. S. R.*, 11, 1968, p. 107.

([8]) N. S. FURSA, P. E. KRIVENCHUK et K. E. KORESHCHUK, *Farm. Zh.* (Kiev), 24 (3), 1969, p. 68.

([9]) P. RIBEREAU-GAYON, *Les composés phénoliques des végétaux*, Dunod, Paris, 1968, p. 130.

([10]) L. JURD *in* T. A. GEISSMAN, *The chemistry of flavonoïd compounds*, Pergamon Press, 1962, p. 107.

([11]) L. JURD, *Phytochemistry*, 8, 1969, p. 445.

([12]) H. LICHTI et A. VON WARTBURG, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 1666.

([13]) Z. KOWALEWSKI, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 1280.

([14]) J. B. HARBORNE, *Phytochemistry*, 4, n° 1, 1965, p. 107.

([15]) L. Hörhammer, H. Wagner, H. Kramer et L. Farkas, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 2301.

([16]) L. Birkofer et C. Kaiser, *Z. Naturf.*, 17 *b* (6), 1962, p. 359.

([17]) B. V. Chandler et K. A. Harper, *Aust. J. Chem.*, 14, 1961, p. 586.

([18]) T. J. Mabry, K. R. Markham et M. B. Thomas, *The systematic Identification of flavonoids*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1970.

([19]) Mlle A. Grouiller et H. Pacheco, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1938.

([20]) M. le Professeur Harborne (Londres) nous a envoyé un échantillon de sophorosyl-3 kaempférol et M. le Professeur Wagner (Munich) un échantillon de β-octaacétyl sophorose.

(*Service de Chimie biologique,*
Institut National des Sciences appliquées
de Lyon,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne, Rhône*
et *Botanisches Institut,*
Université d'Heidelberg,
Heidelberg, Allemagne.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence des deux types de pyrochlore et de leurs solutions solides dans les systèmes* $Tl_xNbO_{2+x}F_{1-x}$ *et* $Tl_xTaO_{2+x}F_{1-x}$. Note (*) de MM. **Jean-Louis Fourquet**, **Gilbert Ory**, **Gérard Gauthier** et **Robert de Pape**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous mettons en évidence, dans chaque système, deux structures cubiques distinctes correspondant aux valeurs $x = 0{,}5$ et $x = 1$ qui constituent les deux types de pyrochlore connus jusqu'à présent. Nous avons, en outre, montré que le passage progressif d'une structure à l'autre était possible et nous discutons la répartition des ions thallium dans les différents sites disponibles.

Ce travail fait suite à nos précédentes études des systèmes $A_xMO_{2+x}F_{1-x}$ (A = K, Rb, Cs et M = Nb, Ta) [(1), (4)]. Nous exposons ici les résultats relatifs à l'insertion du thallium dans les oxyfluorures de niobium et de tantale NbO_2F et TaO_2F.

Les différentes compositions ont été obtenues par réaction à l'état solide à 600°C en tubes d'or scellés, entre les oxyfluorures NbO_2F ou TaO_2F et le métaniobate ou le métatantalate de thallium, $TlNbO_3$ ou $TlTaO_3$; ces derniers étaient préparés à 500°C sous azote à partir du carbonate Tl_2CO_3 et du pentoxyde correspondant.

Pour x voisin de 0,3 nous isolons comme dans les systèmes précédents la phase hexagonale isotype du bronze hexagonal de Magneli (2).

Pour $0{,}5 \leq x \leq 1$ et à condition de tremper, nous rencontrons dans chaque système une phase cubique de type pyrochlore avec le groupe d'espace O_h^7-Fd 3 *m* dont les paramètres varient continuement avec le taux d'insertion du thallium comme le montre la figure 1; ce domaine d'homogénéité est remarquablement étendu par rapport à ceux rencontrés dans les systèmes voisins contenant Rb et Cs, par exemple $Rb_xNbO_{2+x}F_{1-x}$: $0{,}49 \leq x \leq 0{,}55$. En outre, les échantillons trempés présentent une gamme de colorations variées passant du blanc pour $x = 0{,}5$ au marron foncé pour $x = 1$, en passant par le jaune et l'orange vif.

L'examen des intensités des raies de diffraction X (CoK_α) montre une évolution très nette de la structure avec le taux d'insertion (*fig.* 2); pour $x = 0{,}5$, soit pour $TlNb_2O_5F$ et $TlTa_2O_5F$, la distribution des intensités est en accord avec la structure $RbCoCrF_6$ étudiée précédemment par Babel (3) et Jacoboni (4) : celle-ci constitue le deuxième type de pyrochlore

noté AM_2X_6. Par contre, pour $x = 1$, soit pour $Tl_2Nb_2O_6$ ou $Tl_2Ta_2O_6$, la distribution des intensités est voisine de celle de $Cd_2Nb_2O_7$ qui constitue le premier type de pyrochlore, noté $A_2M_2X_7$, dans lequel le septième anion n'est pas indispensable à la stabilité de la structure.

Ces deux structures possèdent une même charpente d'octaèdres MX_6 (X = O, F) partageant tous leurs sommets, deux sortes de sites restant disponibles pour le thallium :

— les sites 8 *b*, de rayon 1,80 Å et de symétrie $\bar{4}\,3\,m$, entièrement occupés dans TlM_2O_5F;

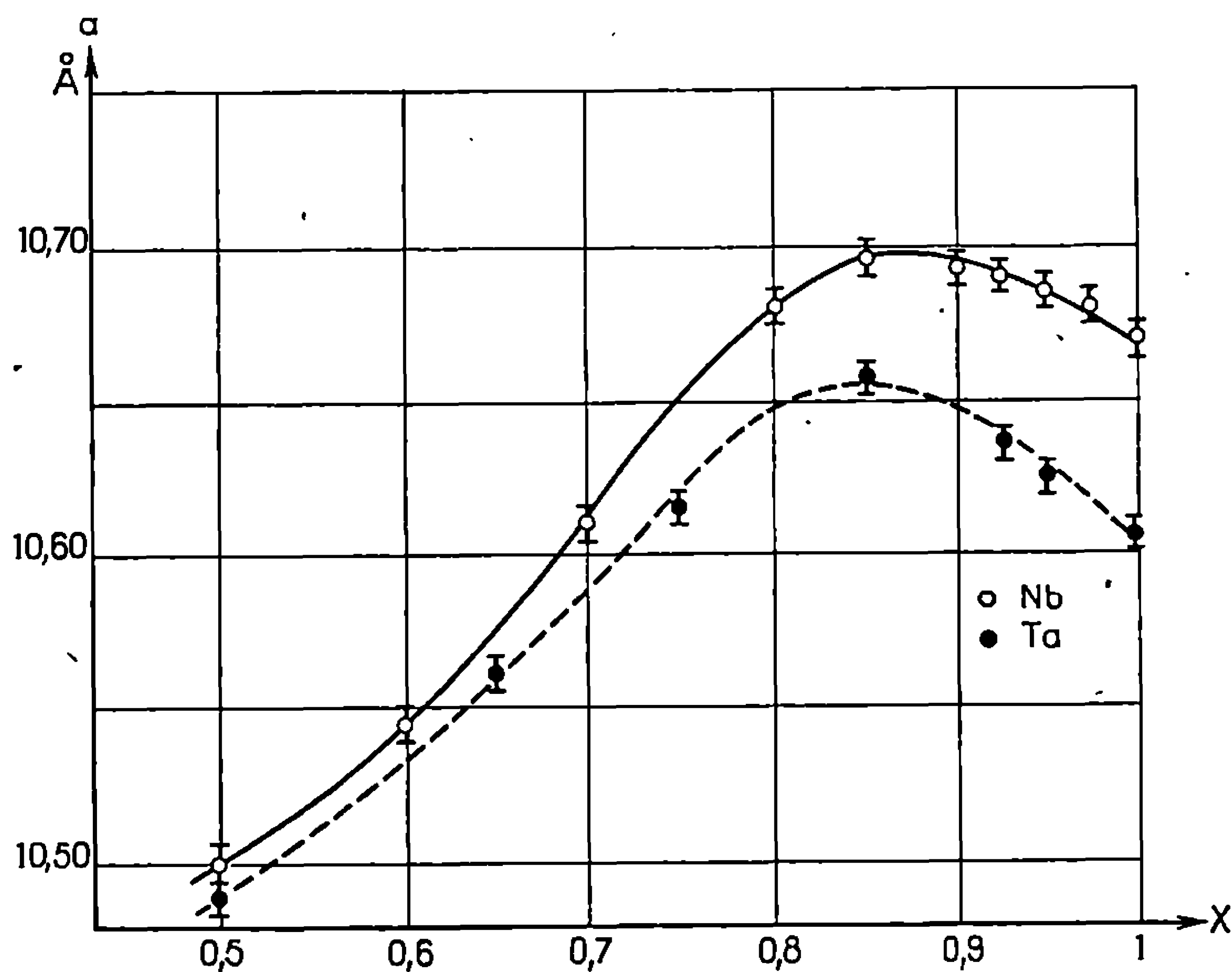


Fig. 1. — Évolution du paramètre des pyrochlores $Tl_xMO_{2+x}F_{1-x}$.

— les sites 16 *d*, plus petits et deux fois plus nombreux, de rayon 1,30 Å et de symétrie $\bar{3}\,m$, entièrement occupés dans $Tl_2M_2O_6$.

A l'aide des diffractogrammes réalisés avec CoK_α nous avons cherché à déterminer pour chaque composition la répartition des ions Tl^+ dans les deux sites qui conduisait au minimum du facteur de reliabilité R calculé sur les intensités des 13 premières raies. Dans une première approche, le paramètre ajustable des anions était fixé à la valeur 0,19 (origine $\bar{4}\,3\,m$) correspondant à un environnement octaédrique de l'ion M^{5+} et le facteur d'agitation thermique était supposé constant. Ce calcul, effectué sur la série du niobium, montre que les sites 8 *b* sont vides à partir de $x = 0{,}80$ (R = 0,08). Par contre, pour $0{,}50 < x < 0{,}80$, les valeurs par trop élevées de R nous empêchent actuellement d'établir s'il s'agit d'une véritable solution solide ou de la juxtaposition de microdomaines où le thallium occuperait de manière préférentielle l'un des deux types de site.

Toutefois la variation du paramètre des deux solutions solides est bien interprétée par le remplissage progressif des sites 16 *d* dans tout le domaine d'homogénéité; pour 0,50 $< x <$ 0,80, les ions thallium occupent à la fois les sites 8 *b* et 16 *d*; étant donné la petite taille des sites 16 *d* cette occu-

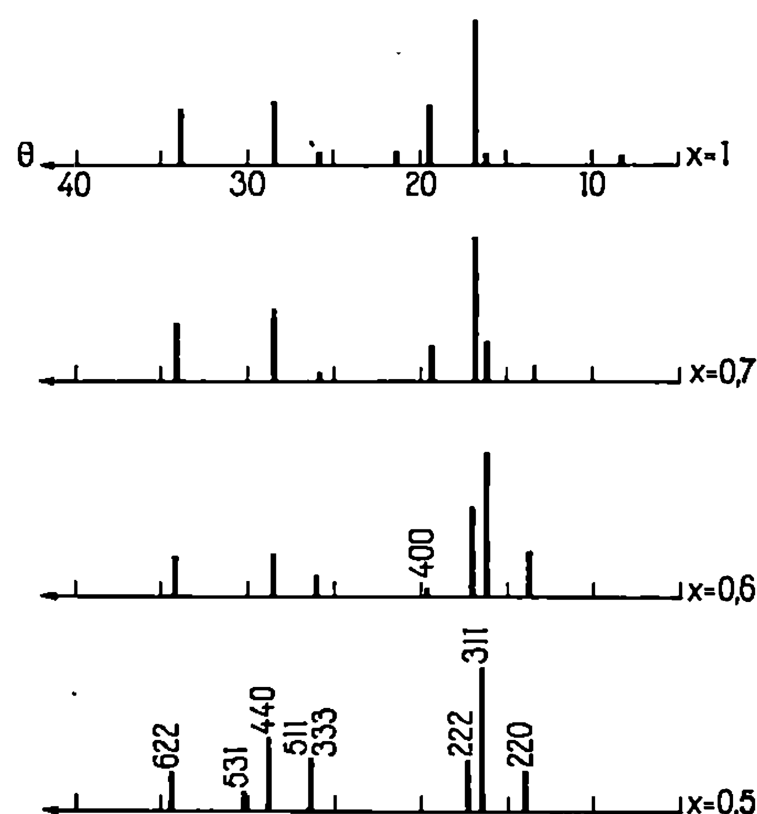


Fig. 2. — Évolution des intensités dans $Tl_xNbO_{2+x}F_{1-x}$.

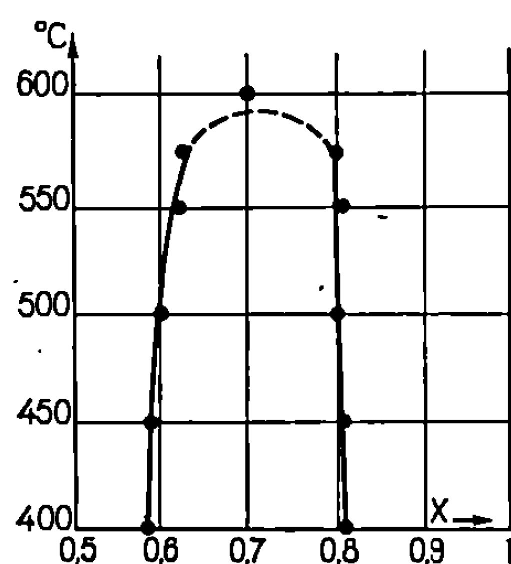


Fig. 3. — Domaine de démixion de $Tl_xNbO_{2+x}F_{1-x}$.

pation simultanée rend bien compte de la dilatation de la maille. Pour 1,00 $> x >$ 0,80, domaine dans lequel les sites 8 *b* sont vides, la contraction du paramètre de la maille lorsque x augmente semble due à un type d'interaction décrit récemment par Goodenough [5] à propos de $Pb_2Ru_2O_{6+x}$; discutant de la stabilité relative des structures pérovskite et pyrochlore pour ce composé, il montre que le pyrochlore est stabilisé par des liaisons Pb—Pb au travers de sites 8 *b* vacants. Les ions Pb^{2+} et Tl^{+} étant isoélectroniques, il en serait de même pour $Tl_2M_2O_6$.

Pour juger la validité de cette hypothèse nous avons calculé, pour x = 0,7, les distances entre les différents sites et nous les avons comparées dans le

tableau suivant avec la distance moyenne Tl—Tl dans le réseau hexagonal compact du thallium métallique :

	8 b-16 d.	**16 d-16 d.**	**Tl—Tl métal.**
Distance (Å)..........	2,30	3,76	3,40 .

La distance entre deux sites 16 *d* voisins semble compatible avec des interactions directes Tl—Tl créant un réseau covalent d'atomes de thallium qui expliquerait la stabilisation observée au voisinage de $x = 1$; ces interactions pourraient être également responsables des intenses colorations observées. De plus, on constate que la courte distance entre les sites 16 *d* et 8 *b* voisins n'autorise pas leur occupation simultanée par des ions thallium.

Cette dernière remarque est sans doute en relation avec les phénomènes de démixion observés aux compositions $0{,}58 < x < 0{,}82$ lorsque les trempes sont effectuées à des températures inférieures à 600°C : les compositions des phases obtenues sont données par la courbe de la figure 3. Il est à noter qu'aux températures inférieures à 575°C la composition de la phase riche en thallium est voisine de la composition limite $x = 0{,}80$ à partir de laquelle le thallium n'occupe que les sites 16 *d*.

Pendant la rédaction de cette Note, nous avons eu connaissance des travaux voisins effectués par B. Raveau et coll. ([6]) sur les systèmes oxygénés Tl_2O-Nb_2O_5-WO_3 conduisant à des résultats analogues.

(*) Séance du 31 août 1970.

([1]) R. DE PAPE, G. GAUTHIER et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 803.

([2]) A. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 315.

([3]) D. BABEL, G. PAUSEWANG et W. VIEBAHN, *Z. Naturfor.*, 22 *b*, 1967, p. 1219.

([4]) C. JACOBONI, G. COURBION, J.-L. FOURQUET, G. GAUTHIER et R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1455.

([5]) J. M. LONGO, P. M. RACCAH et J. B. GOODENOUGH, *Mat. Res. Bul.*, 4, 1969, p. 191.

([6]) B. RAVEAU et coll., Assemblée générale de la S. C. F., Rouen, mai 1970.

*(Laboratoire de Chimie du Solide
et de Mesures physiques,
Collège Scientifique Universitaire,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Synthèse et structure d'une nouvelle famille de composés* $Li_2X^{II}SiO_4$ *et* $Li_2X^{II}GeO_4$ *structuralement apparentés à* Li_3PO_4. Note (*)

de MM. **Pierre Tarte** et **René Cahay**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une nouvelle série d'orthosilicates et d'orthogermanates $Li_2X^{II}SiO_4$ et $Li_2X^{II}GeO_4$ a été synthétisée. Pour X^{II} = Mg, Zn, Mn, Co, Fe et Cd, ces composés sont caractérisés par une coordination tétraédrique de tous les cations et sont structuralement apparentés aux deux variétés polymorphes de Li_3PO_4.

On connaît l'existence des orthosilicates Li_2MgSiO_4 (1) et Li_2ZnSiO_4 (2), mais leur structure ne paraît pas avoir été étudiée. Les analogies que présente leur spectre infrarouge avec celui de Li_3PO_4 nous ont amenés à en reprendre l'étude par diffraction des rayons X, et à chercher dans quelle mesure il est possible de préparer d'autres composés du même type structural, par remplacement, soit du magnésium, soit du silicium, par un autre cation, bivalent ou tétravalent. Rappelons tout d'abord que Li_3PO_4 et Li_3AsO_4 existent sous deux variétés [haute température (HT) et basse température (BT)], caractérisées toutes deux par une maille orthorhombique et par une coordination tétraédrique de tous les cations [(3), (4)]; ces composés appartiennent donc à la famille des structures dites tétraédriques, étudiées par Parthé (5).

Par réaction en phase solide entre Li_2CO_3, l'oxyde, le carbonate ou l'oxalate du métal bivalent et soit SiO_2, soit GeO_2, nous avons réussi à préparer la série des composés qui figurent dans le tableau.

Dans quelques cas, nous avons obtenu deux variétés, haute et basse température, suivant que l'échantillon était trempé ou refroidi lentement (RL). Les diagrammes X de ces composés ressemblent étroitement à ceux des variétés correspondantes (HT ou BT) de Li_3PO_4.

L'examen de ce tableau appelle les commentaires suivants :

1° Pour tous les germanates, variété basse température, il existe une excellente concordance entre les distances réticulaires observées et calculées. De plus, les réflexions observées obéissent aux mêmes conditions que celles déjà signalées pour Li_3PO_4BT :

$h00$ et $00l$: h et $l = 2n$,
$0k0$, $hk0$, $0kl$: pas de condition,
$h0l$: $h + l = 2n$.

L'analogie structurale avec la variété basse température de Li_3PO_4 (groupe d'espace $Pmn2_1 - C_{2v}^7$) paraît donc parfaite. Ceci est vrai également pour les silicates Li_2FeSiO_4 et Li_2CdSiO_4.

2° Par contre, pour les deux silicates dont les dimensions de maille sont les plus petites, à savoir Li_2ZnSiO_4 et Li_2CoSiO_4, l'accord entre les distances réticulaires calculées et observées n'est pas aussi parfait que pour les composés précédents, et ceci en dépit de nombreuses tentatives d'affinement des paramètres de maille : la concordance est très bonne pour la plupart des

TABLEAU.

Composé.	Température de préparation. (°C).	Variété obtenue.	Paramètres de maille. a_0.	b_0.	c_0.
Germanates :					
Li_2MgGeO_4	1200	HT	–	–	– (*)
	RL	BT	6,39	5,48	4,99
Li_2CoGeO_4	1200	BT	6,37	5,46	5,01
Li_2ZnGeO_4	1000	BT	6,36	5,43	5,02
Li_2MnGeO_4	820	BT	6,45	5,48	5,05
Li_2FeGeO_4	820	BT	6,41	5,44	5,01
Li_2CdGeO_4	1000	BT	6,64	5,47	5,13
Silicates :					
Li_2MgSiO_4	1200	HT	–	–	– (*)
	RL	HT	–	–	–
Li_2CoSiO_4	1200	HT	–	–	– (*)
	RL	BT	6,17	5,36	4,93 (*)
Li_2ZnSiO_4	1200	HT	–	–	– (*)
	RL	BT	6,13	5,37	4,94 (*)
Li_2MnSiO_4	900	BT	En cours d'étude		
Li_2FeSiO_4	900	BT	6,26	5,32	5,01
Li_2CdSiO_4	1000	BT	6,47	5,35	5,10

(*) *Voir* commentaires dans le texte.

raies : mais pour quelques-unes d'entre elles, on observe des écarts supérieurs aux écarts généralement observés.

3° Ce problème se pose à nouveau, mais de manière beaucoup plus aiguë encore, pour les variétés haute température (soit Li_2MgGeO_4 et Li_2XSiO_4 pour $X = Mg$, Co et Zn) : en dépit d'une ressemblance qualitative très étroite avec le diagramme X de la variété haute température de Li_3PO_4, nous n'avons pas réussi à trouver des paramètres de maille orthorhombique qui donnent des concordances pleinement satisfaisantes entre distances réticulaires calculées et observées.

Il semble qu'un problème analogue se soit posé pour les composés chimiquement et structuralement apparentés du type Na_2ZnSiO_4 ([6]).

Nous avons également étudié le spectre infrarouge de ces composés et de certaines de leurs solutions solides. Ces spectres confirment l'analogie structurale avec Li_3PO_4, y compris l'absence de déformation des tétraèdres

SiO_4 ou GeO_4. Ils indiquent d'autre part que la répartition des cations sur les sites tétraédriques doit être ordonnée.

L'étude de ces composés se poursuit actuellement.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

(1) M. K. MURTHY et F. A. HUMMEL, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 38, 1955, p. 55.
(2) I. M. STEWART et G. J. P. BUCHI, *J. Brit. Ceram. Soc.*,.61, 1962, p. 615.
(3) P. TARTE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 915.
(4) C. KEFFER, A. MIGHELL, F. MAUER, H. SWANSON et S. BLOCK, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 119.
(5) E. PARTHE, *Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures*, Gordon and Breach, New-York, 1964.
(6) C. A. JOUBERT-BETTAN, R. LACHENAL, E. F. BERTAUT et E. PARTHE, *J. Solid State Chem.*, 1, 1969, p. 1.

(*Université de Liège,*
Laboratoire de Chimie générale,
4000, *Sart Tilman*
par Liège, Belgique.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la théorie de Fuoss-Onsager à la conductibilité des solutions d'halogénures alcalins dans le diméthylsulfoxyde.* Note de Mme **Françoise Calmes-Perraud** et M. **Yves Doucet**, transmise par M. Pierre Rouard.

Des mesures conductimétriques des iodures, bromures et chlorures de sodium, potassium, rubidium et césium dans le DMSO à 25°C ont été faites dans un domaine de molarité allant de 0,004 à 0,028. L'application de la théorie de Fuoss-Onsager nécessite l'hypothèse d'une faible association des ions, dont l'évolution, en fonction du diamètre des ions, est explicable par la structure dipolaire du solvant et la solvatation des cations.

Les mesures décrites ici ont été faites à l'aide d'un pont de Kohlrausch à une précision de 0,1 %, avec une cellule « Philips » à électrodes en platine platiné. Le DMSO utilisé provient des laboratoires « Koch-Light » et les halogénures alcalins des laboratoires « Merck ». La constante de la cellule est calculée à l'aide des derniers résultats de R. M. Fuoss et J. C. Justice [(1), (2)] sur des solutions aqueuses de chlorure de potassium à 25°C. On trouve $K = 1{,}339 \pm 0{,}001\ \text{cm}^{-1}$. Les mesures sont corrigées de la conductibilité du DMSO pur qui varie, suivant les échantillons, de $6{,}5$ à $28{,}2.10^{-7}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$. L'équation de conductibilité établie par Fuoss (3) dans le cas où les ions dissous sont faiblement associés, s'écrit

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} + Ec\ln c + J'c; \tag{1}$$

$$J' = J(r) - K_a\Lambda_0 \tag{2}$$

lorsque la constante d'association K_a est inférieure à 10 (5), avec en C.G.S.,

$$S = \frac{159{,}350}{D^{\frac{3}{2}}}\Lambda_0 + \frac{4{,}7779}{\eta D^{\frac{1}{2}}}, \qquad E = \frac{255\,590}{D^3}\Lambda_0 - \frac{1122{,}3}{D^2\eta}.$$

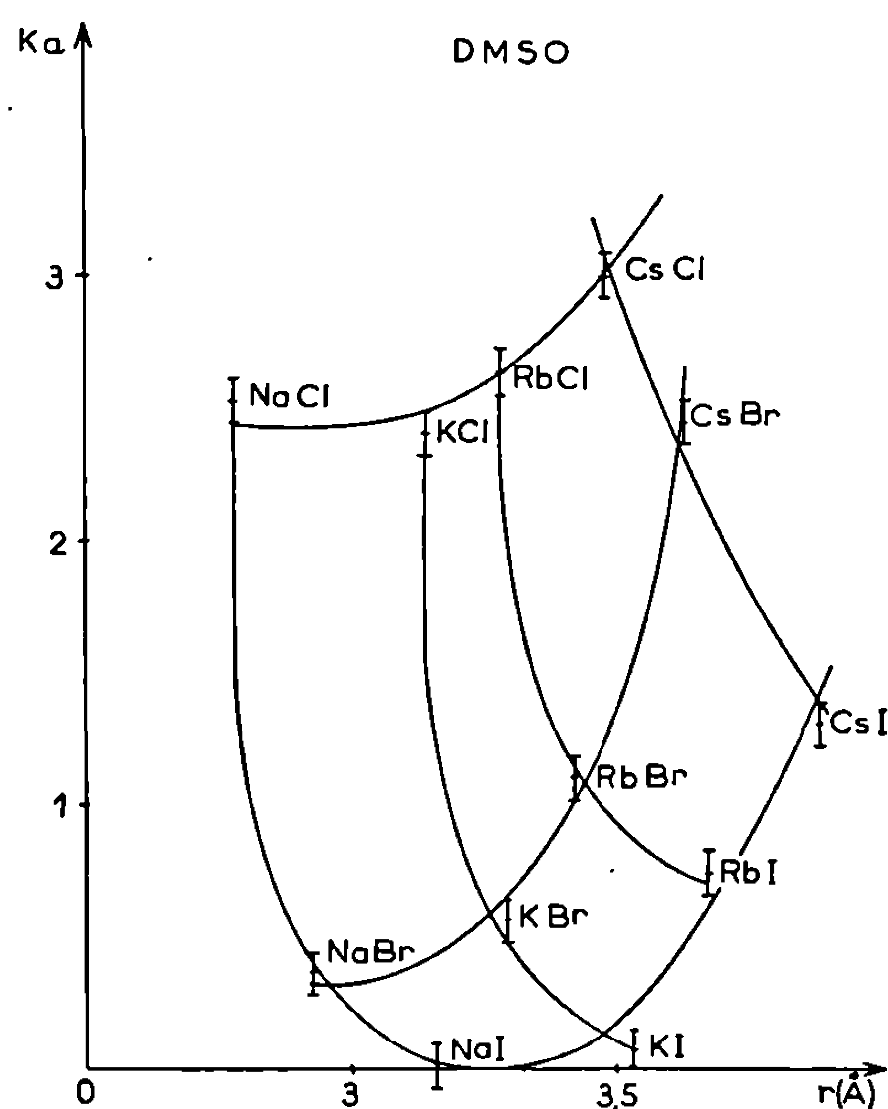
Nous avons utilisé nos propres mesures de D et η sur un DMSO de même pureté pris à 25°C, D = 55 à 1 % près et $\eta = 1{,}892$ cP à 0,5 %.

TABLEAU.

	NaI.	KI.	RbI.	CsI.
$\Lambda_0(\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1})$	37,13	37,96	38,62	39,80
J'	122	130	110	51
K_a	0	0,08	0,74	1,32
	Nabr.	KBr.	RbBr.	CsBr.
$\Lambda_0(\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1})$	37,40	38,05	38,72	39,95
J'	100	105	89	44
K_a	0,36	0,56	1,08	2,43
	NaCl.	KCl.	RbCl.	CsCl.
$\Lambda_0(\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1})$	36,50	38,20	38,48	39,36
J'	16	30	35	17
K_a	2,52	2,40	2,63	3,00

L'équation (1), dont les inconnues sont Λ_0 et J', est résolue par la méthode de Fuoss-Accascina [4]. Le terme J(*r*) de l'équation (2) est calculable à partir du rayon cristallographique des ions dissous et des constantes physiques du solvant. Connaissant Λ_0 et J', l'équation (2) donne K_a. Les erreurs expérimentales absolues sont inférieures à 0,05 pour Λ_0, 3 pour J' et 0,08 pour K_a. Pour les chlorures, difficilement solubles, ces nombres doivent être majorés. Voici les résultats (tableau page précédente).

P. G. Sears et autres [6] pensent que l'association des ions est négligeable pour NaI et KI. De même, J. E. Prue [7], ce qui est d'accord avec nos



résultats. Par contre, il y a divergence avec ceux de J. M. Crawford [8] pour RbI et ceux de M. D. Archer pour CsI qui trouvent aussi une association négligeable. Pour NaBr et KBr, P. G. Sears [9] trouve des Λ_0 un peu plus grands et des K_a voisins de zéro. Les conductivités-limites des chlorures, trouvées par J. S. Dunnett [10] et H. L. Schaffer [11], sont nettement plus grandes que les nôtres, mais ces sels sont très hygroscopiques.

Le tableau met en évidence l'évolution de l'association avec le rayon du sel dissous. Pour un même cation, l'association diminue lorsque le rayon croît, ce qui est d'accord avec la théorie de Bjerrum-Fuoss. Pour un même anion, l'association est croissante avec le rayon. Cette inversion s'explique par la structure dipolaire du DMSO qui favorise la solvatation des cations les plus petits [[12], [13]]. Dans une mise au point de 1965, Mme Madaule-Aubry [14] précise que les cations sont notablement solvatés dans le DMSO et que les anions le sont peu ou pas du tout. Si les cations sont petits la

couche de molécules de solvant est fortement fixée, l'association est faible ou nulle. Si les cations sont plus gros la solvatation est faible et l'association possible.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) Y. C. Chiu et R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 4123.
(2) J.-C. Justice, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 353.
(3) R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5059.
(4) R. M. Fuoss et F. Accascina, *Electrol. conduct. Inter.*, New York, 1959.
(5) C. Treiner et J.-C. Justice, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1516.
(6) P. G. Sears ,G. R. Lester et L. R. Dawson, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1433.
(7) J. E. Prue, P. J. Sherrington, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 1795.
(8) J. M. Crawford et R. P. Gasser, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1967, p. 2758.
(9) M. D. Archer et R. P. Gasser, *Trans. Faraday. Soc.*, 62, 1966, p. 3451.
(10) J. S. Dunnett et R. P. Gasser, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 922.
(11) H. L. Schlaffer et W. Schaffernicht, *Ang. Chem.*, 72, 1960, p. 618.
(12) A. J. Parker, *Quart. Rev.*, 16, 1962, p. 163.
(13) D. Martin, A. Weise et H. J. Niclas, *Ang. Chem. Int.*, 1967, p. 318.
(14) F. Madaule-Aubry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1456.

(Laboratoire de Thermodynamique,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences, Saint-Jérôme,
13-*Marseille*, 13e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Activité catalytique du molybdène et du cobalt sous forme de sulfures dans diverses réactions d'hydrotraitement en présence de sulfure d'hydrogène.* Note (*) de MM. **Germain Hagenbach**, **Philippe Courty** et **Bernard Delmon**. transmise par M. Marcel Prettre.

Des masses sulfurées associant intimement molybdène et cobalt sans support présentent, en hydrogénolyse du thiophène et en hydrogénation des oléfines, des activités comparables à celles des catalyseurs supportés. Leur activité en isomérisation traduit une acidité de surface notable. Les maximums d'activité pour ces trois fonctions s'observent pour Mo/Co = 4, comme dans les catalyseurs supportés.

On sait que les catalyseurs d'hydrotraitement (hydrodésulfuration, hydrocracking, etc.) associent, sous forme d'oxydes, un métal du groupe VI *a*, molybdène ou tungstène, à un métal du groupe VIII, cobalt, nickel et quelquefois fer, déposés sur un support.

Ces catalyseurs ont des fonctions variées, principalement hydrogénolyse de composés sulfurés ou azotés, hydrogénation-déshydrogénation et isomérisation. Toutes ces fonctions varient parallèlement et l'activité maximale est obtenue pour un rapport atomique entre le métal du groupe VI *a* et le métal du groupe VIII voisin de 4 ([1]).

Il y a de manière très nette, action coopérative des deux métaux. Celle-ci n'a reçu, jusqu'à présent, aucune explication ([2]).

Nous avons pensé simplifier le problème en prenant des masses catalytiques sans support; celui-ci, en effet, par suite de son acidité propre, est susceptible d'expliquer au moins un type de fonction chimique, celle responsable de l'isomérisation.

Toutes les études menées jusqu'à présent portent sur les oxydes ou leurs associations [([3]), ([4])], alors qu'il est bien connu que toutes les masses catalytiques utilisées pour l'hydrotraitement fonctionnent dans des conditions plus ou moins sulfurantes. Nous avons donc cherché à fabriquer directement les sulfures.

Les masses catalytiques sont préparées par macération des oxydes MoO_3 (obtenu par décomposition à l'air à 600°C du paramolybdate d'ammonium) et Co_3O_4 (obtenu par grillage à l'air à 600°C du nitrate de cobalt) en proportions choisies, dans une solution aqueuse à 20 % de sulfure d'ammonium.

La macération est menée sous agitation à 70°C pendant 6 h jusqu'à dessiccation totale et obtention d'une masse solide. Celle-ci est ensuite traitée à 500°C pendant 4 h sous atmosphère sulfurante (20 % H_2S dans

80 % A); un traitement complémentaire à 400°C sous vide (10^{-2} mm de mercure) conduit à la masse catalytique utilisée.

La macération et l'activation thermique de MoO_3 pur fournissent du MoS_2 ; le même traitement mené sur Co_3O_4 pur conduit à Co_9S_8. Le simple mélange de ces deux sulfures donne, en hydrogénolyse du thiophène et en hydrogénation, une activité (*fig.* 1 et 2) qui est exactement la somme des activités correspondant aux masses des deux constituants mises en œuvre.

Par contre, si la macération est effectuée sur le *mélange* des oxydes, la masse mixte obtenue après activation a une activité qui est très supérieure à la somme des activités des deux sulfures simples. Ce résultat est vrai pour l'hydrogénolyse du thiophène (*fig.* 1), pour l'hydrogénation du cyclohexène (*fig.* 2) et pour l'isomérisation du cyclohexane en méthylcyclopentane (*fig.* 3), que l'on considère l'activité spécifique, par gramme de masse catalytique, ou l'activité intrinsèque, rapportée à l'unité de surface spécifique (*fig.* 1, 2 et 3).

Ces résultats démontrent qu'une masse sulfurée contenant du molybdène et du cobalt sans aucun support est active en hydrogénolyse du thiophène, en hydrogénation des oléfines et en isomérisation. Ce dernier point est remarquable : c'est la première fois qu'il est démontré que l'association des sulfures possède elle-même une acidité de surface non négligeable, pouvant seule expliquer l'isomérisation, acidité indépendante de celle que le support apporte aux catalyseurs industriels.

Nos résultats indiquent par ailleurs que le maximum d'activité, spécifique ou intrinsèque, est observé pour le même rapport Mo/Co que pour le catalyseur supporté (1). Ces activités sont très voisines de celles des catalyseurs supportés.

Il apparaît donc comme très probable que ce soit une association intime du molybdène et du cobalt sous forme de sulfures qui constitue, dans les catalyseurs d'hydrotraitement, l'espèce catalytique réellement active, à la fois en hydrogénolyse des composés sulfurés et en hydrogénation; elle joue sans doute un rôle, au moins partiel, en isomérisation.

Toutefois, l'étude radiocristallographique ne permet pas de déceler de phase mixte sulfurée, quel que soit le rapport Mo/Co dans la masse catalytique. Le seul sulfure mixte connu, $CoMo_2S_4$[(5), (6)], a une activité catalytique très médiocre et il est impossible de le mettre en évidence dans nos masses catalytiques, même après recuit à 1100°C sous atmosphère inerte.

TABLEAU

Conditions expérimentales.

Charge :		Température.......	300°C
Cyclohexane........	70 % poids	Pression...........	30 kg/cm²
Cyclohexène........	30 »	Débit de charge....	1 cm³/mn
Thiophène..........	5 000.10⁻⁶	» d'hydrogène..	600 »

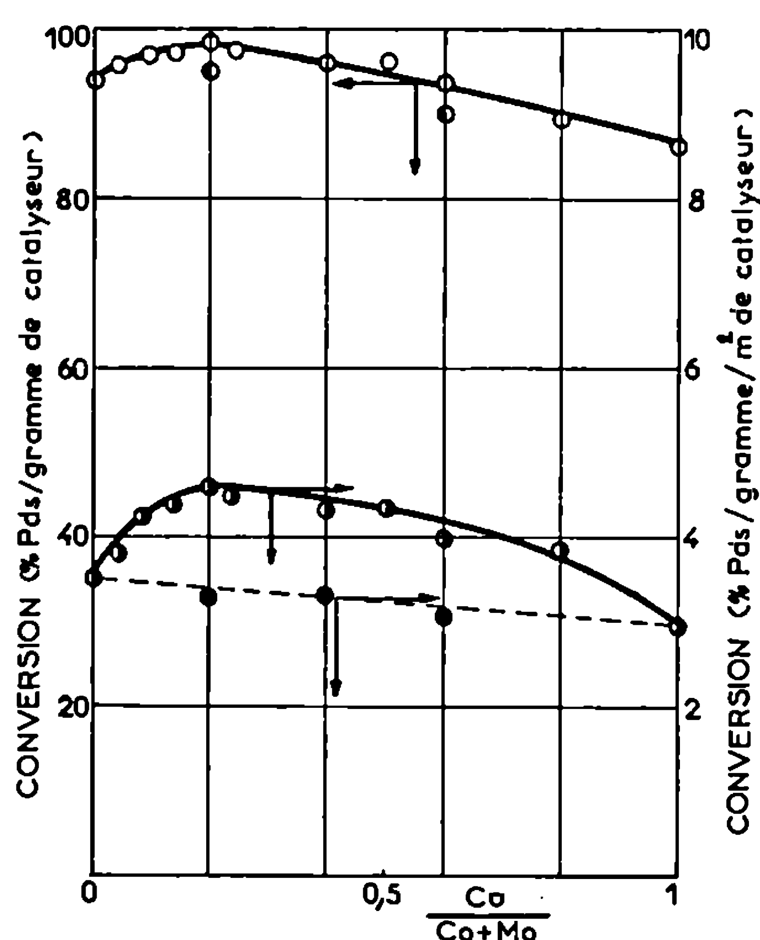


Fig. 1.

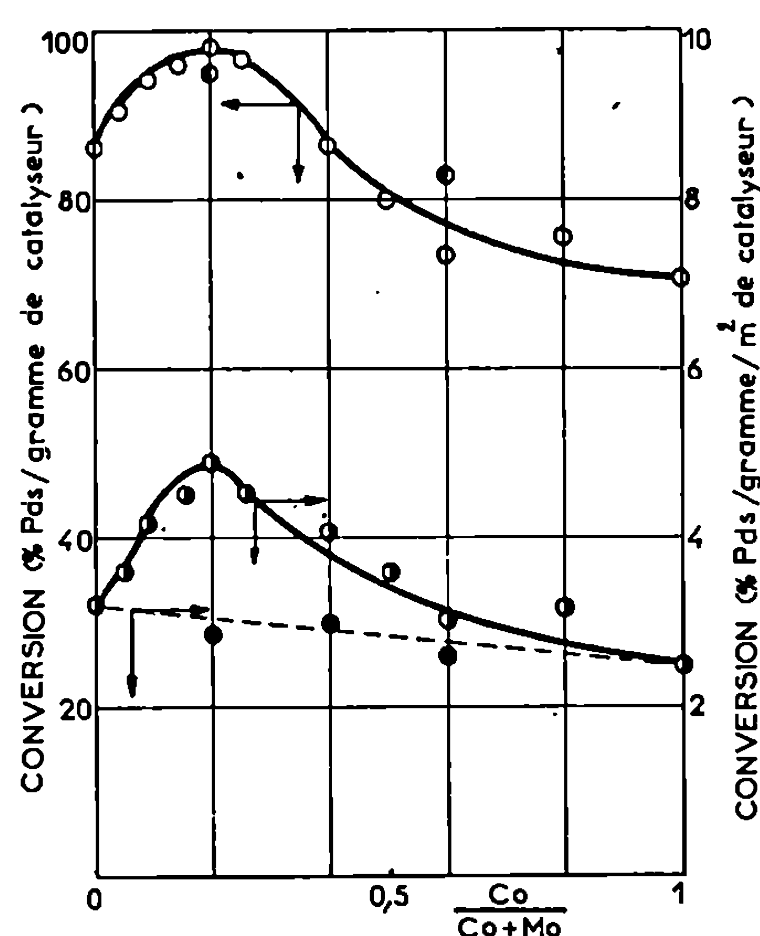


Fig. 2.

Fig. 1. — Hydrogénolyse du thiophène.
Fig. 2. — Hydrogénation du cyclohexène.

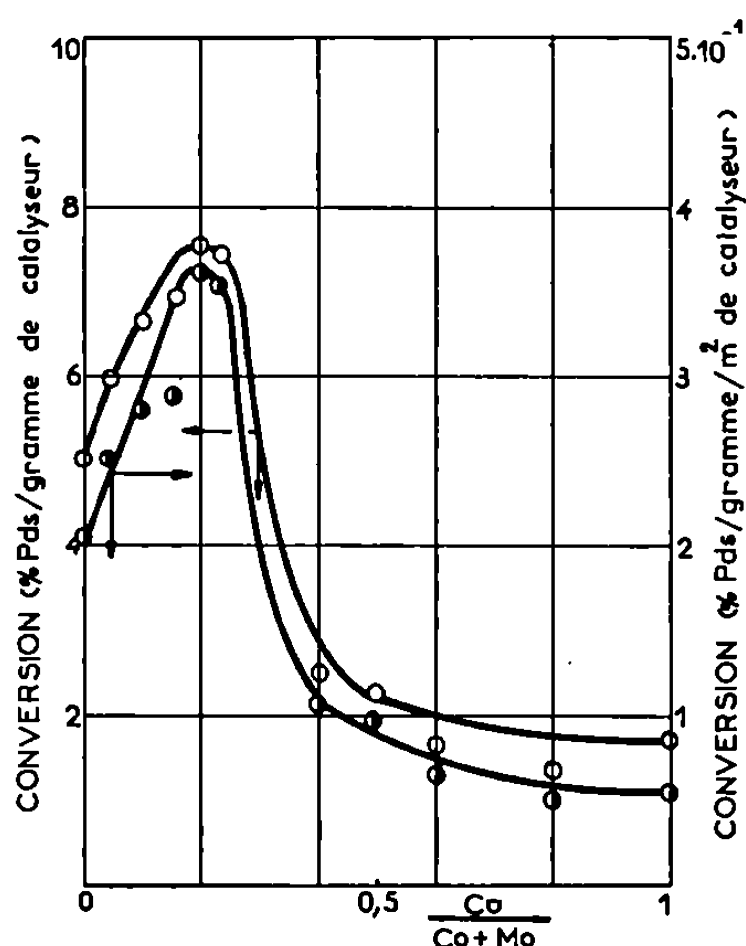


Fig. 3. — Isomérisation du cyclohexane.

○ ◑ } Catalyseurs sulfurés préparés à partir du mélange des oxydes.
◐ » obtenus par mélange des sulfures préparés individuellement.
◐ » industriels.

Nos résultats indiquent sans ambiguïté la composition optimale de l'association intime du molybdène et du cobalt sulfurés. Ils ne permettent toutefois pas encore de conclure sur la nature réelle de l'espèce active. Il pourrait s'agir d'un sulfure mixte amorphe, d'un sulfure de molybdène peu cris-

tallisé dopé en cobalt ou encore d'une masse catalytique composée de deux phases distinctes mal cristallisées.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

([1]) S. P. Ahuja, *Thèse*, Paris, 1967.
([2]) J. T. Richardson, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 3, n° 2, 1964, p. 154-158.
([3]) J. M. J. C. Lipsch et G. C. A. Schuit, *J. Catalysis*, 15, 1969, p. 163-189.
([4]) J. H. Ashley et P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, 11 (A), 1968, p. 2821-2827.
([5]) J. M., Van den Berg, *Inorg. Chim. Acta*, 2, n° 3, 1968, p. 216-218.
([6]) R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1135.

(*Institut Français du Pétrole,*
Laboratoire de Catalyse,
et de Chimie du Solide,
1-4, *avenue de Bois-Préau,*
92-*Rueil-Malmaison,*
Hauts-de-Seine.)

POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE. — *Formation des particules d'origine photolytique dans l'air.* Note (*) de MM. **Jean Bricard, Michel Cabane, Guy Madelaine** et **Dominique Vigla**, présentée par M. Henri Moureu.

On se propose de préciser le mécanisme de formation des noyaux de condensation par photolyse de l'air atmosphérique exempt d'aérosol. Après avoir montré que ces noyaux sont dus à la présence d'impuretés gazeuses dans l'air, on introduit dans l'azote pur des traces de polluants déterminés, et on met en évidence un mode de formation de particules auquel on peut attribuer une grande partie des noyaux de condensation atmosphériques d'origine photochimique.

Au cours de précédents travaux [1], on a mis en évidence la formation de noyaux de condensation électriquement neutres, par photolyse de l'air atmosphérique exempt d'aérosol. Les expériences suivantes ont été entreprises pour déterminer le mécanisme de la formation de ces noyaux :

A cet effet, on a utilisé deux dispositifs expérimentaux :

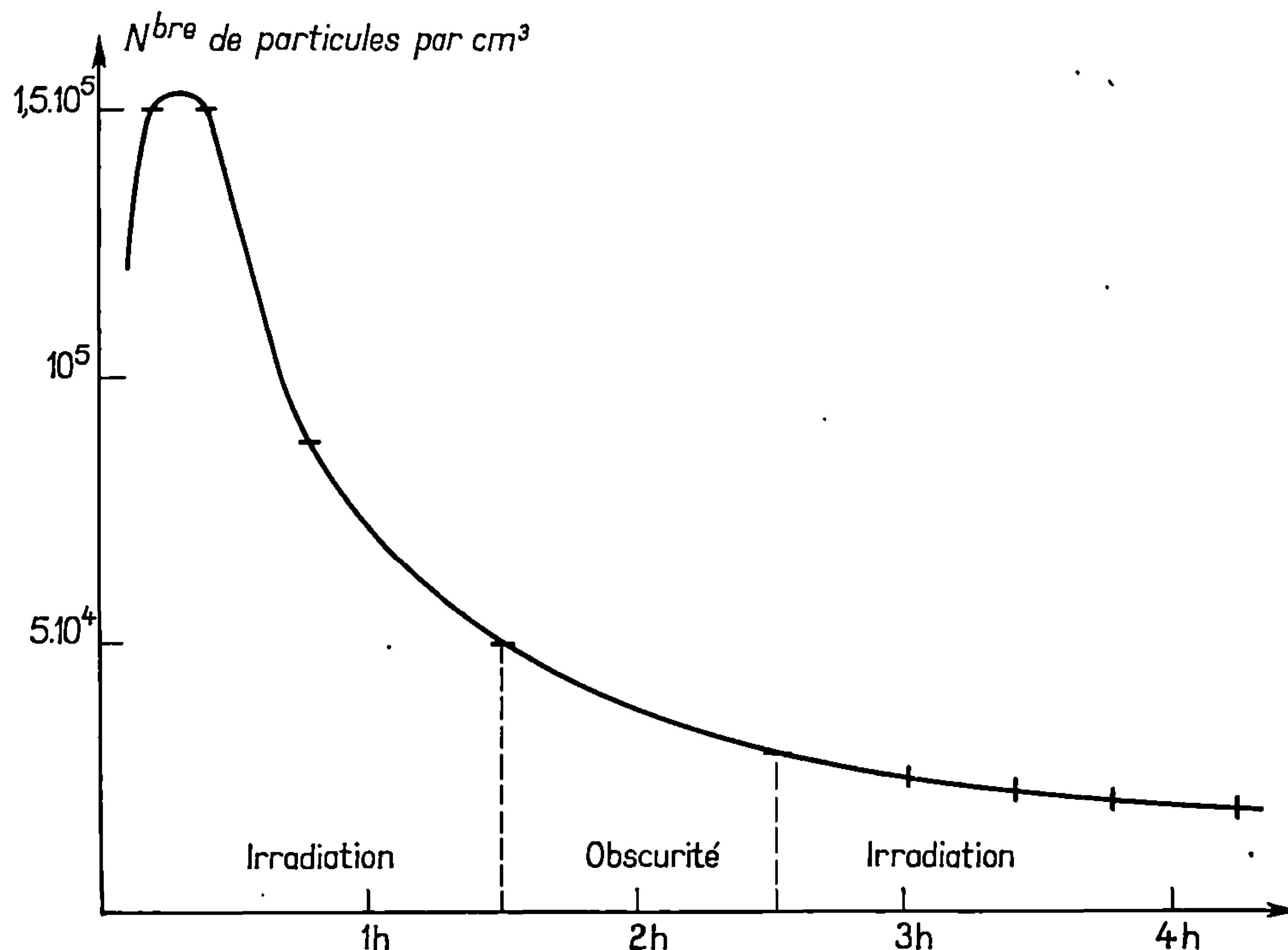
Le montage A comporte : une enceinte sphérique en « altuglas » de 800 l de capacité, remplie d'air naturel (prélevé à Fontenay-aux-Roses à 15 m du sol), débarrassé de tout aérosol par filtration, que l'on peut soit exposer, soit soustraire à la lumière solaire.

Le montage B permet d'opérer en atmosphère contrôlée et sous irradiation constante. Il est constitué d'une sphère en acier inoxydable de capacité 200 l qui peut être mise en communication, soit avec un dispositif d'introduction de gaz, soit avec l'air atmosphérique filtré. Un système de pompage permet de faire le vide (10^{-5} Torr) entre deux expériences. L'irradiation est produite par une lampe à vapeur de mercure à haute pression dont le spectre comporte une composante continue importante, les radiations de longueurs d'ondes inférieures à 3 000 Å étant éliminées par un hublot en « pyrex » (épaisseur : 16 mm).

Dans les deux montages, on détecte les particules éventuellement formées, dont le rayon est au moins de l'ordre de 10^{-7} cm avec un compteur de noyaux de condensation. On dispose en outre d'un doseur automatique de SO_2 (minimum détectable : 10^{-2} cm^3/m^3) et d'un hygromètre (minimum détectable : 10^{-3} cm^3/m^3).

Au cours d'une série d'expériences préliminaires effectuées avec le dispositif A, nous avons vérifié que le passage préliminaire de l'air servant à remplir l'enceinte à travers un filtre à charbon actif supprime la formation des particules par photolyse. Ceci montre le rôle essentiel joué par les impuretés gazeuses fixées par le charbon actif. D'autre part, si on introduit dans l'enceinte remplie d'air naturel filtré sans charbon actif, c'est-à-dire non débarrassé de ses impuretés gazeuses naturelles, des quantités croissantes de SO_2, le nombre de particules produites augmente d'abord, puis atteint une limite constante indépendante de la quantité

introduite lorsque celle-ci atteint quelques dizaines de centimètres cubes par mètre cube. Si l'on introduit alors, toujours sans charbon actif, un volume d'air filtré de l'ordre de 5 % de celui de l'enceinte, on observe une nouvelle augmentation du nombre des noyaux. Ceci peut s'expliquer par le fait que la transformation de SO_2 en particules nécessite la présence d'un second gaz présent dans l'air et consommé rapidement en réagissant sur SO_2 dans nos conditions expérimentales.



Variation en fonction du temps
du nombre de noyaux produits par photolyse
du NO^2 (2 cm^3/m^3) dans l'azote.

Pour confirmer la nécessité de se second gaz et déterminer sa nature, on a employé un gaz porteur photochimiquement inerte (dans toutes nos expériences, il s'agit d'azote purifié à 99,998 %) dans lequel on a introduit des traces de gaz à étudier, soit SO_2, NO_2 et NO. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse du contenu de l'enceinte remplie d'azote a montré que les seules traces d'impuretés présentes étaient :

— l'oxygène avec une concentration de l'ordre de 50 cm^3/m^3;

— la vapeur d'eau avec une concentration de l'ordre de 1 cm^3/m^3.

La pureté de l'anhydride sulfureux utilisé atteignait au moins 99,98 % et celle du peroxyde d'azote 99,5 %.

Il n'a pas été possible de déceler de particules, que ce soit dans l'obscurité ou sous irradiation, dans les mélanges suivants :

N_2 seul;

$N_2 + SO_2$ (de 1 à 10 cm^3/m^3);

$N_2 + SO_2$ (de 1 à 10 cm^3/m^3) + H_2O (pouvant atteindre 25 000 cm^3/m^3);

$N_2 + O_2$ (1 % en volume) + SO_2 (jusqu'à 6 cm^3/m^3) + H_2O (jusqu'à 20 % d'humidité relative);

$N_2 + NO$ (jusqu'à ~ 4 cm^3/m^3) + SO_2 (jusqu'à 5 cm^3/m^3).

Par contre, l'introduction de 2 cm^3 de NO_2 par mètre cube d'azote donne naissance, sous irradiation, à la production de noyaux dont l'évolution dans le temps est représentée par la figure. Comme dans le cas de la photolyse de l'air atmosphérique filtré, la concentration en noyaux de condensation passe d'abord par un maximum (dans le cas de la figure, 150 000 noyaux/cm^3 au bout de 20 mn), puis décroît. On notera qu'après une certaine durée d'irradiation, la réaction conduisant à la formation de particules doit être totale puisqu'une succession de suppressions ou de rétablissements de l'irradiation n'a pas d'influence décelable. En outre, le nombre de noyaux formés augmente fortement avec la concentration de NO_2 et passe de 6 000 à 150 000 particules/cm^3, lorsque la concentration en NO_2 varie de 0,5 à 2 cm^3/m^3.

D'autre part, la présence de 2 cm^3 de SO_2 par mètre cube d'azote dans le mélange de 0,5 cm^3 de NO_2 par mètre cube d'azote fait apparaître des particules supplémentaires en grand nombre (plusieurs millions par centimètre cube). Bien que la coagulation soit importante pour un tel nombre de particules, la concentration ne décroît que lentement puisque, après 3 jours d'irradiation, elle est encore de 6.10^5 particules/cm^3, ce qui montre la permanence de la production pendant ce laps de temps.

Cette formation de noyaux peut s'expliquer ainsi.

Le peroxyde d'azote absorbe les radiations de longueurs d'ondes inférieures à 3 660 Å en se dissociant en $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$ [2].

Les réactions entre les oxydes d'azote et l'oxygène atomique peuvent produire des oxydes mixtes solides, d'où la production de noyaux observés dans le cas de la photolyse du NO_2 seul.

En présence de SO_2 on a $SO_2 + O \rightarrow SO_3$, ce qui expliquerait la production abondante de particules alors constatée.

A l'appui de cette hypothèse, on peut invoquer les faits suivants : si après filtration on introduit dans une enceinte obscure contenant de l'azote, le mélange $SO_2 + NO_2$ préalablement irradié, on note une production de particules. Cette production a été constatée également dans le cas de l'air naturel : il se reforme un aérosol après filtration d'air soumis au rayonnement solaire. Dans notre cas, la cause en serait l'oxygène atomique libéré par NO_2 irradié (et l'ozone dans le cas de l'air).

Une expérience complémentaire a été effectuée afin de vérifier les rôles respectifs de NO_2 et SO_2. L'azote, chargé de traces de NO_2, est soumis à l'irradiation dans l'enceinte B puis filtré, pour éliminer l'aérosol formé, avant de pénétrer dans le second volume B′ (de capacité 70 l) placé à l'obscurité. Avec les débits utilisés, on note une production de 7 000 noyaux/cm^3 dans l'enceinte B′. Cette concentration passe à 20 000 noyaux/cm^3 après addition de SO_2 dans le volume B′ (concentration de 2 cm^3/m^3 environ). A l'inverse, lorsque SO_2 est introduit dans le montage B sous irradiation, et NO_2 dans le ballon B′, on ne note pas de formation sensible (quelques centaines de noyaux par centimètre cube) dans les mêmes conditions de débit.

En conclusion, on peut donc dire que le mécanisme de photooxydation directe du SO_2 (pour $\lambda = 3\,000$ Å) ne donne pas naissance à la production de noyaux de condensation. Par contre, en présence de NO_2, on a mis en évidence un mécanisme qui peut être important dans la création de noyaux par photolyse dans l'air.

(*) Séance du 7 septembre 1970.

(1) F. Billard, J. Bricard, M. Cabane et G. Madelaine, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 1173.
(2) P. A. Leighton, *Photochemistry of Air Pollution*, Academie Press, 1961.

(J. B. et M. C. :
Faculté des Sciences de Paris,
Tour 25, 5e étage;
9, *quai Saint-Bernard*,
75-*Paris*, 5e;
G. M. et D. V. :
Service Technique d'Études de Protection,
Centre d'Études Nucléaires,
B. P. n° 6,
92-*Fontenay-aux-Roses*,
Hauts-de-Seine.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Électrosynthèse de Kolbe : Mise en évidence par la méthode polaromicrotribométrique de la formation de polymères hydrophobes sur l'électrode de platine au cours de l'électrolyse en solution aqueuse.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Francis Bruno**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

L'inhibition de la réaction de formation de l'oxygène au cours de l'oxydation anodique des ions acétate en solution aqueuse a été interprétée par l'apparition d'un film de polymères hydrophobes à la surface du platine. La présence de ce film a été montrée à l'aide d'une méthode nouvelle d'étude des surfaces métalliques : la polaromicrotribométrie. Ces polymères, qui ont été récupérés et analysés, se forment au potentiel de 2,0 V/E. C. S. où commence la zone de transition des courbes intensité-potentiel. Il est suggéré que leur présence sur l'électrode pourrait favoriser la stabilisation des espèces radicalaires ou supprimer les phénomènes de solvatation.

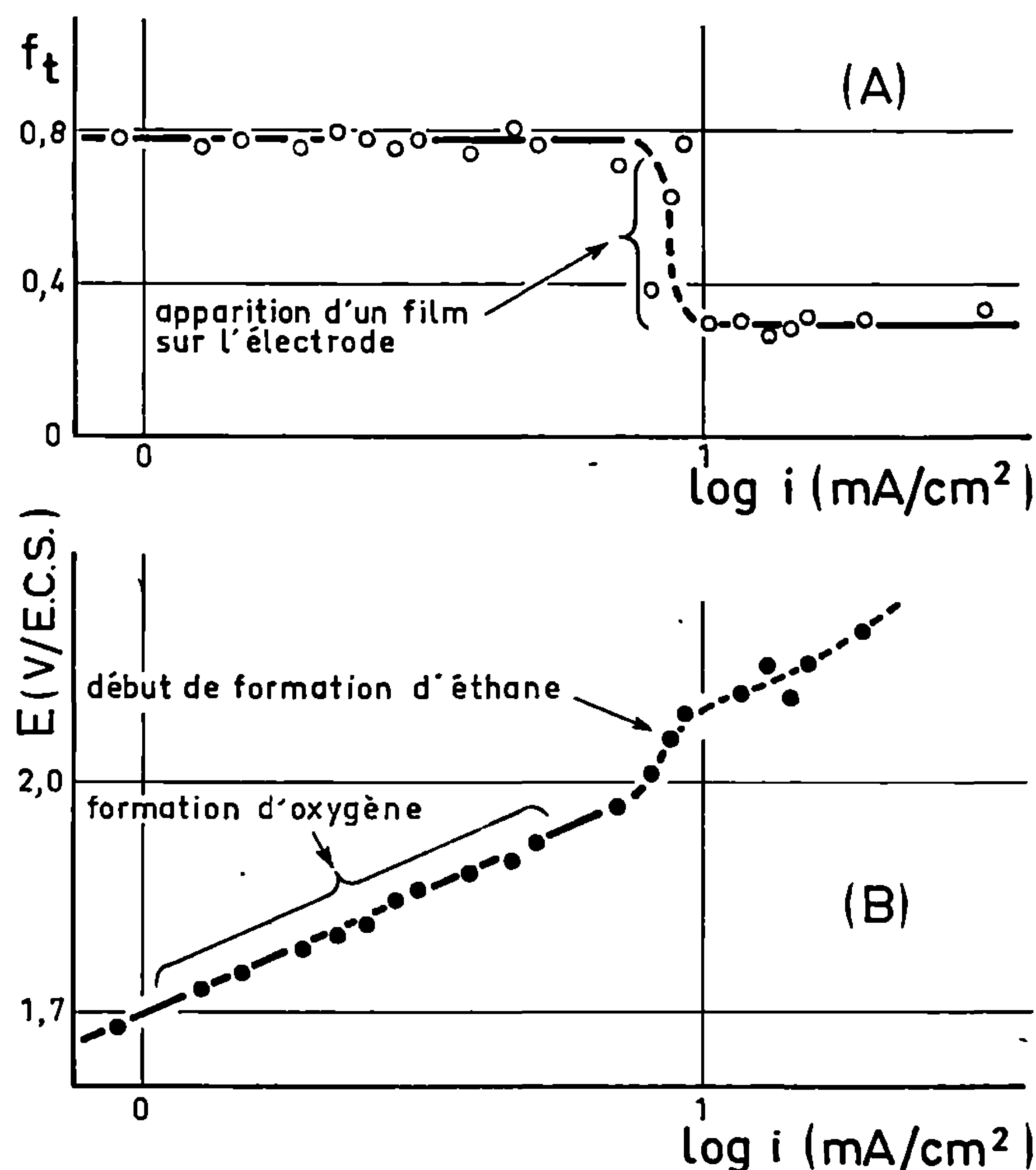
Bien que le mécanisme de la réaction de Kolbe ait fait l'objet de nombreux travaux [(1), (2)], surtout durant ces dix dernières années, certaines des particularités qui le caractérisent n'ont pas encore été expliquées de façon satisfaisante. *On ignore notamment pour quelle raison la réaction de Kolbe l'emporte sur la réaction de formation de l'oxygène au cours de l'électrolyse en solution aqueuse sur électrode de platine lorsque le potentiel anodique dépasse la valeur de* 2,0 V/E. C. S.

Divers auteurs [(3), (4)] ont étudié cette réaction à l'aide de méthodes électriques dans le cas de l'électrolyse des ions acétate. La courbe de variation du potentiel anodique en fonction du logarithme de la densité de courant a montré l'existence de deux droites de Tafel séparées par un saut de potentiel de 100 mV environ (appelé zone de transition) qui apparaît au potentiel critique de 2,0 V/E. C. S. Ces deux droites de Tafel représentent successivement la réaction de formation d'oxygène par oxydation de l'eau et la réaction de formation d'éthane et de gaz carbonique par oxydation des ions acétate; la zone de transition caractérise un état intermédiaire pendant lequel un changement de comportement de l'électrode permet à la réaction de Kolbe de l'emporter sur toutes les autres réactions susceptibles de se produire ordinairement à des potentiels inférieurs au potentiel critique.

Ce phénomène a été attribué à la formation d'un film d'espèces adsorbées (oxydes, radicaux ou ions) à la surface du platine [(1), (3), (4)], mais à notre connaissance aucune mise en évidence directe de la présence d'un tel film n'a été donnée jusqu'à présent pour confirmer cette hypothèse.

Une partie du travail que nous effectuons sur l'étude du mécanisme de la réaction de Kolbe a eu pour but d'élucider ce point important. Nous avons donc cherché à obtenir des renseignements sur la présence effective d'un

film ou d'un dépôt adsorbé sur l'électrode en utilisant, conjointement aux méthodes électriques, une méthode mécanique d'étude des surfaces métalliques. Nous avons choisi pour cela une technique nouvelle : *la polaromicrotribométrie* ([5]). Cette méthode, déjà utilisée pour l'étude de la formation



Courbes intensité-frottement (A) et intensité-potentiel (B) obtenues au cours de l'électrolyse à intensité contrôlée d'une solution aqueuse de CH_3COOK (0,5 M) + CH_3COOH (0,5 M) sur électrode à disque de platine (diamètre : 5 mm).

L'apparition du film de polymères sur l'électrode est caractérisée par un abaissement du coefficient de frottement f_t; simultanément le potentiel de l'électrode s'élève de 100 mV à partir du potentiel critique de 2,0 V/E. C. S.

d'oxydes d'or en milieu aqueux ([6]), permet de déceler toute modification de la surface de l'électrode au cours de l'électrolyse.

Elle consiste à déplacer un frotteur en verre, soumis à l'action d'une charge peu élevée, à la surface d'une électrode métallique plane et polie et à enregistrer simultanément la courbe de polarisation courant-potentiel et la courbe de variation du coefficient de frottement. *En l'appliquant au cas de l'oxydation anodique des ions acétate nous avons mis en évidence, à la suite d'un changement très net dans l'expression du coefficient de frottement,*

la formation d'un dépôt solide à la surface du platine à partir du potentiel où commence, dans les mêmes conditions, la réaction de Kolbe.

Sur la figure, nous avons représenté les courbes intensité-potentiel et intensité-frottement (échelle logarithmique pour la densité de courant i) obtenues au cours d'électrolyses à intensité contrôlée. Entre 1,7 et 2,0 V/E. C. S. la courbe intensité-potentiel est linéaire; elle est représentative de la réaction de décharge des ions hydroxyle. Dans cet intervalle la valeur du coefficient de frottement f_t est élevée et sensiblement constante. Au potentiel critique de 2,0 V/E. C. S. la zone de transition est atteinte et l'allure de la courbe de polarisation devient incertaine. Le potentiel de l'électrode s'écarte par un saut d'environ 100 mV de la loi linéaire $E = f(\log i)$, puis se met à osciller au lieu de se stabiliser; simultanément la valeur de f_t diminue. Si l'on maintient le courant pendant un temps assez long (60 mn environ), on constate que le pouvoir réflecteur du platine poli s'atténue peu à peu et qu'un dépôt solide apparaît, visible à l'œil nu.

En opérant avec des électrodes de grande surface (15 cm²) nous avons formé suffisamment de ce produit inconnu pour le récupérer et l'analyser. Il se présente sous l'aspect d'une poudre jaune pâle, insoluble dans l'eau, soluble dans la plupart des solvants organiques, insoluble dans les bases et les acides à l'exception de l'acide sulfurique. Par chauffage, il se décompose vers 170°C sans montrer de point de fusion net. L'analyse centésimale des éléments a donné le résultat suivant : C : 78,24 %; H : 11,01 %; O : 9,99 %. Les analyses spectrographiques (infrarouge, masse) ont indiqué la présence de chaînes $(CH_2)_n$, avec n supérieur à 50, liées à des groupes méthyle, méthoxy et carboxylate.

Ces résultats sont caractéristiques d'un mélange de polymères. On sait que l'éthylène est un produit secondaire de la réaction électrochimique et qu'il est facilement adsorbable sur le platine; des réactions de polymérisation peuvent donc se produire sur ce métal à partir des radicaux créés à l'électrode. C'est au potentiel anodique de 2,0 V/E. C. S. environ que ces polymères se forment en plus grande quantité; à des potentiels beaucoup plus élevés, comme ceux que l'on utilise pour l'électrosynthèse préparative, la réaction de polymérisation se trouve moins favorisée et ces polymères sont présents uniquement à l'état de film.

Ce film de polymères possède la propriété essentielle d'être hydrophobe et par conséquent d'empêcher la réaction d'oxydation de l'eau de se poursuivre au-delà du potentiel de 2,0 V/E. C. S. C'est la raison pour laquelle la réaction de Kolbe se produit, en solution aqueuse, avec des rendements élevés à partir de ce potentiel lorsqu'on utilise des électrodes de platine. Bien que leurs propriétés soient encore très peu connues, on peut supposer que ces films agissent sur le mécanisme même de la réaction de Kolbe; ils pourraient par exemple provoquer une certaine désolvatation des entités réactives

au niveau de l'électrode ou encore stabiliser les espèces radicalaires et régir leur évolution. L'étude de ces propriétés, qui est actuellement en cours, devrait nous permettre de lever ces hypothèses.

(*) Séance du 10 août 1970.

(1) A. K. VIJH et B. E. CONWAY, *Chem. Rev.*, 67, 1967, p. 623.

(2) L. EBERSON, dans *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*, édité par S. PATAI, *Interscience Publishers*, New York, 1969, p. 53.

(3) T. DICKINSON et W. F. K. WYNNE-JONES, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1962, p. 382.

(4) M. YA. FIOSHIN et YU. B. VASIL'EV, *Proc. Acad. Se. U. S. S. R.*, Phys. Chem. Sect., 134, 1960, p. 879.

(5) J. M. CESBRON, R. COURTEL, J. E. DUBOIS, M. HERLEM et P. C. LACAZE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1667.

(6) J. M. CESBRON, R. COURTEL, J. E. DUBOIS et P. C. LACAZE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1985.

(*Laboratoire de Chimie organique physique, associé au C. N. R. S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75-Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la détermination des indices optiques d'une couche épaisse formée par oxydation anodique du nickel.* Note (*) de MM. **Gérard Blondeau**, **Michel Froment** et Mme **Anne Hugot-Le Goff**, présentée par M. René Lucas.

On détermine les conditions électrochimiques entraînant la formation d'une couche d'oxyde stable et épaisse à la surface d'une électrode de nickel polarisée anodiquement dans une solution concentrée d'acide sulfurique. On décrit une méthode optique et son exploitation sur ordinateur permettant de connaître les variations, en fonction de la longueur d'onde, des indices de réfraction et d'absorption d'une telle couche.

Le nickel polarisé anodiquement dans une solution concentrée d'acide sulfurique peut, dans un domaine bien défini de températures, molarités de la solution et tensions anodiques, se recouvrir d'une couche stable et épaisse. Par diffraction électronique, nous avons identifié la présence

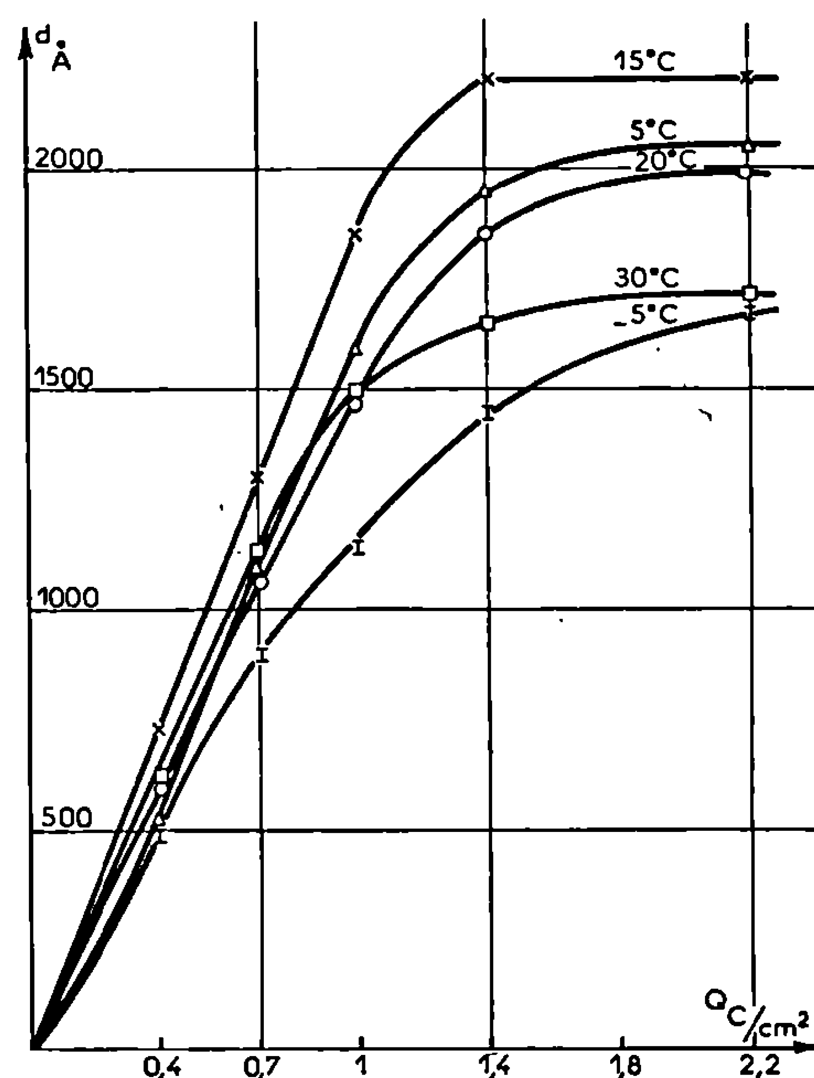


Fig. 1. — Évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la quantité d'électricité traversant la cellule, pour diverses températures de l'électrolyte (H_2SO_4 : 14 N); tension anodique : 750 mV/E. C. S.

d'oxyde NiO [1]. Nous nous proposons dans cette Note, d'une part de définir les conditions électrochimiques favorisant l'apparition de cette couche, d'autre part d'en déterminer les indices optiques n et k grâce à une méthode originale de dépouillement sur ordinateur des courbes du pouvoir réflecteur R_t, en fonction de la longueur d'onde λ, de l'électrode de nickel oxydée.

Ces courbes sont enregistrées au moyen d'un spectrophotomètre entre 0,25 et 2,5 μm. Elles possèdent des minimums et maximums interférentiels, dont les positions sont reliées, de façon d'ailleurs complexe, à l'épaisseur d de la couche; nous utilisons la longueur d'onde λ_m du premier minimum pour connaître d : nous avons déterminé pour cela la relation $\lambda_m = f(d)$ de façon expérimentale, à partir de mesures indépendantes de l'épaisseur. Celles-ci consistent à tracer, au moyen d'un palpeur mécanique, le profil

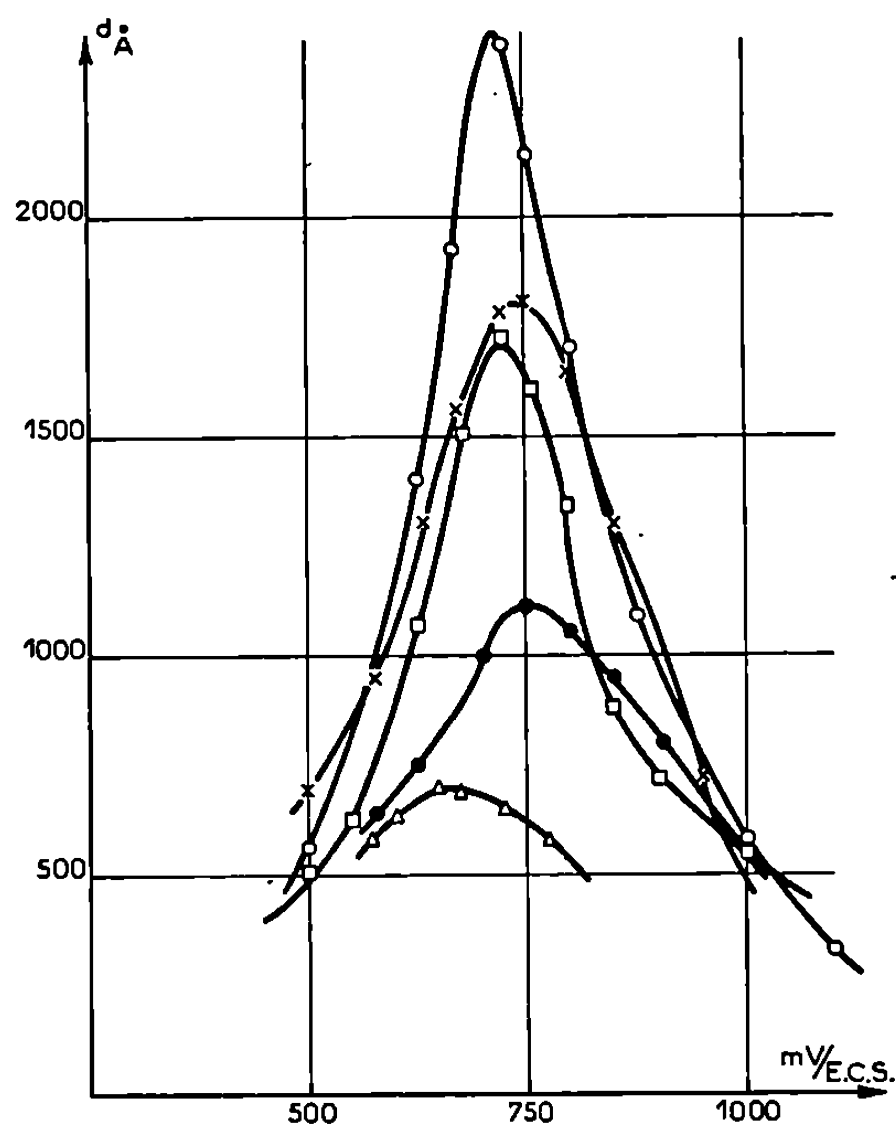


Fig. 2. — Évolution de l'épaisseur limite de la couche d'oxyde en fonction de la tension anodique, pour diverses concentrations en H_2SO_4 (température : 15°C).

Δ 11 N; O 14 N; ● 17 N; □ 13 N; × 15 N.

d'une « marche » d'oxyde créée à la surface de l'électrode, ou à examiner des figures d'interférence produites après réflexion d'un faisceau de rayons X aux interfaces métal-oxyde et oxyde-air, grâce à un dispositif mis au point à l'Institut d'Optique ([2]). Les deux méthodes ont donné des résultats concordants; nous sommes partis de cet étalonnage pour associer à chaque enregistrement $R_t = f(\lambda)$ une valeur d.

La figure 1 est relative aux couches d'oxyde formées sur des électrodes de nickel de pureté 99,85 %, à une tension anodique de 750 mV/E. C. S., et dans une solution aqueuse d'acide sulfurique 14 N, portée à diverses températures. On voit que la couche croît, puis atteint une épaisseur limite lorsque la quantité d'électricité ayant traversé la cellule est de l'ordre de 2 C/cm² et on constate que cette épaisseur est maximale entre 10 et

15°C. Comme le montre la figure 2, relative à des échantillons traités à 15°C, l'épaisseur limite des couches passe également par un maximum en fonction de la concentration en H_2SO_4 et de la tension anodique.

Pour obtenir les valeurs des indices optiques à partir de nos résultats, nous avons appliqué la méthode des moindres carrés itérative à transformation linéaire tangente ([3]). Ne voulant pas faire d'hypothèses sur les expressions analytiques des variations d'indice en fonction de la longueur

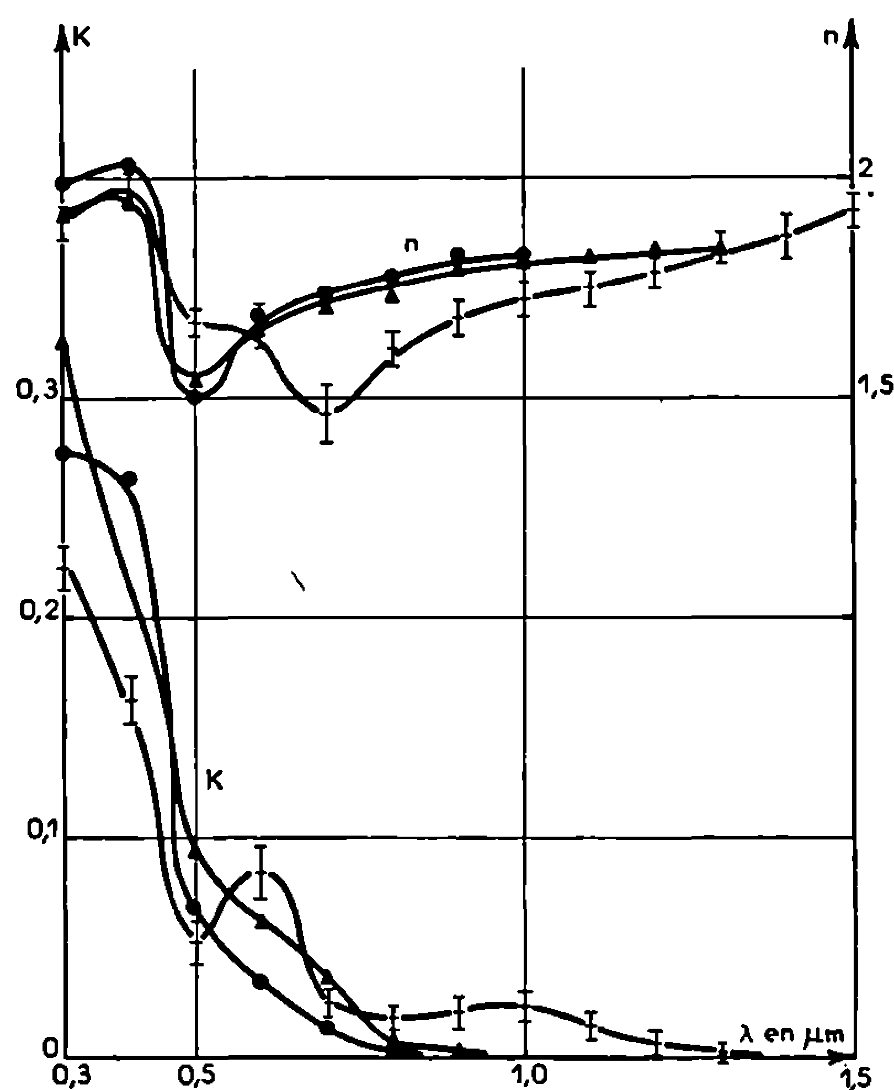


Fig. 3. — Évolution des indices de réfraction n et d'absorption k en fonction de la longueur d'onde pour des couches d'oxyde formées à différentes tensions anodiques (électrolyte H_2SO_4 : 14 N, température : 15°C).

▲ 600 mV/E. C. S.; ● 850 mV/E. C. S.;

Ī 750 mV/E. C. S., la hauteur du trait vertical représente l'intervalle de confiance à 10 %.

d'onde, nous n'avons pas exploité directement les enregistrements $R_t = f(\lambda)$. La méthode de calcul est en fait appliquée à la relation $R_t = f(d)$ pour une longueur d'onde déterminée, obtenue après réalisation, dans des conditions électrochimiques données (tension anodique, normalité et température de la solution) d'une série de couches de diverses épaisseurs. Un premier calcul de simulation sur ordinateur nous a donné assez grossièrement des valeurs de n et k, qui nous ont servi ensuite à initialiser le calcul définitif. Cette méthode suppose que la couche d'oxyde a des propriétés homogènes dans son épaisseur, ce qui a été vérifié *a posteriori* en effectuant le même calcul dans un domaine restreint d'épaisseurs.

La figure 3 présente les variations des indices *n* et *k* en fonction de la longueur d'onde, déterminées en trois points du domaine de passivité. Les intervalles de confiance ont été portés sur l'une des trois courbes. Malgré la dispersion des résultats de la littérature [(4), (5)], on peut rattacher les valeurs de *k* que nous avons obtenues à un oxyde de nickel NiO pur ou faiblement dopé. Les substances étrangères incluses dans le réseau cristallin de l'oxyde pourraient être des traces d'éléments (Fe, Cr), provenant de l'électrode de nickel ou bien des anions de la solution, comme c'est le cas pour le tantale oxydé anodiquement dans des acides concentrés (6).

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) R. Calsou et M. Froment, *Corrosion Protection*, 17, 1969, p. 5.
(2) P. Croce, G. Devant, M. Gandais et A. Maraud, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 424.
(3) Y. V. Linnick, *Méthode des moindres carrés*, Dunod, Paris, 1963; H. Cachet, *Thèse*, Paris, 1968; *Arch. Orig. C. N. R. S.*, 2269, p. 97.
(4) I. G. Austin, B. D. Clay et C. E. Turner, *Proc. Phys. Soc. Solid State Phys.*, G. B., 1, 1968, p. 1418.
(5) C. E. Rossi et W. Paul, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 2295.
(6) G. Amsel, C. Cherki, G. Feuillade et J. P. Nadai, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 2117.

(*Groupe de Recherche n° 4*
du C. N. R. S.,
Physique des Liquides
et Électrochimie,
associé à la Faculté des Sciences
de Paris,
9, *quai Saint-Bernard*,
75-*Paris*, 5e.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Analyse rotationnelle des bandes* $0V'_2 0 \leftarrow 000$ *de* PH_2 : *Recherche d'un modèle satisfaisant.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Berthou** et **Bernard Pascat**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse rotationnelle des bandes $V'_2 \leftarrow 0$ de PH_2 est réalisée. Le modèle du rotateur asymétrique dans un état doublet ne s'avère pas satisfaisant; nous avons dû recourir à un modèle empirique nous permettant d'observer un bon accord entre les énergies des niveaux rovibroniques observés et calculés.

L'analyse rotationnelle des bandes $V'_2 \leftarrow 0$ de PH_2 ($V'_2 = 2, 3, 4, 5$) est effectuée à partir d'enregistrements obtenus par Ramsay en absorption ([1]). La bande $3 \leftarrow 0$ a été enregistrée sous plus forte dispersion (0,75 Å/mm) et avec une plus grande absorption (16 m d'absorption et 200 flashs). La position du niveau vibrationnel $V'_2 = 3$, à mi-hauteur de la barrière de potentiel, lui confère un intérêt particulier et il s'est avéré important d'étudier avec précision l'évolution de ses niveaux d'énergie rovibronique.

1. Étude rotationnelle préliminaire. — A. La comparaison des têtes de bandes, d'une part entre elles, d'autre part avec la bande $0 \leftarrow 0$ ([2]) a permis d'identifier assez facilement les premières raies des branches $^RQ_0$ et $^rQ_1$. Nous avons alors remarqué que la valeur $\overline{B}[\equiv(B + C)/2]$ varie très peu avec V'_2, par contre l'espacement séparant ces deux branches croît, ce qui laisse présager une forte augmentation de la constante A.

B. L'analyse de la bande $0 \leftarrow 0$ a permis de déterminer avec précision les constantes rotationnelles et de spin du niveau fondamental 000. L'utilisation d'un programme, calculant les énergies selon le modèle du rotateur asymétrique perturbé dans un état doublet [([3]), ([4])] confirme que l'accord entre les valeurs des niveaux d'énergie observés et calculés est excellent pour ce niveau. Ceci est vérifié pour chaque bande étudiée et la précision obtenue est toujours meilleure que 0,1 cm^{-1}. Nous avons pu compléter notre analyse par la mise au point d'un programme de calcul « QSQC » ([5]) qui recherche toutes les solutions compatibles avec les valeurs des combinaisons de différences de ce niveau 000.

2. Recherche d'un modèle satisfaisant. — A. *Modèle du rotateur asymétrique.* — Lorsqu'un certain nombre de raies a été identifié, nous avons essayé d'utiliser la même méthode de détermination des constantes rotationnelles que celle employée pour l'étude des bandes obtenues en émission ([6]). Malheureusement, le modèle du rotateur asymétrique dans un état doublet ([4]) ne s'avère plus satisfaisant. En effet, la proximité de la barrière de potentiel provoque une forte variation de l'angle $\widehat{HPH}$; ceci se traduit par une valeur de plus en plus élevée de la constante A et par un terme rotationnel en AK^2 (tableau) qui devient du même ordre de

grandeur que la fréquence de vibration ($\nu'_2 \doteq 950\ \text{cm}^{-1}$). La même difficulté a été observée pour SiH_2 [7] bien que les niveaux étudiés soient assez éloignés de la barrière de potentiel.

B. *Modèle empirique.* — L'écart entre le modèle asymétrique et les valeurs trouvées expérimentalement pour PH_2 avait été prévu par Dixon [8]. Nous avons donc classé les niveaux d'énergie par sous-niveaux de même $K (K \equiv K_a)$ et de même V'_2 en intégrant la contribution énergétique due à la rotation autour de l'axe z ($\equiv AK^2$) à l'énergie vibrationnelle, ce qui conduit à la formule

$$F(V'_2, N, K) = T_0(V'_2, K) + \bar{B}N(N+1), \qquad \text{où} \quad T_0(V'_2, K) = (A-\bar{B})K^2 + \nu_0$$

et ν_0 est l'origine de la bande.

Cette expression empirique issue du rotateur linéaire s'avère satisfaisante puisqu'elle nous permet de suivre assez fidèlement l'évolution des niveaux d'énergie, la loi en $N(N+1)$ se trouvant toujours vérifiée. La valeur de $\bar{B}$ change très peu dans chacun des différents niveaux. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau.

TABLEAU.

Valeurs de $T_0(V'_2, K)$, ν_0 *et* $\bar{B}$ *en* cm^{-1}.

V'_2. K....	0 (ν_0).	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	$\bar{B}$.
0 [a].......	18 276,62	18 303	18 336	18 411	18 514	18 642	18 791	18 956	5,00
1 [b].......	19 226	–	–	–	–	–	–	–	–
2.........	20 166	20 190	20 255	20 361	20 499	20 668	20 863	–	5,03
3.........	21 094	21 124	21 207	21 335	21 499	21 695	21 910	–	5,05
4.........	22 010	22 052	22 159	22 316	22 507	22 720	–	–	5,10
5.........	22 912	22 967	23 112	23 306	23 528	23 773	–	–	5,20
6.........	23 801	–	–	–	–	–	–	–	–

([a]) Ces valeurs [2] ont été ajoutées pour compléter le tableau.

([b]) Bande trop faible pour être analysée.

C. *Modèle plus précis.* — 1° L'hamiltonien du rotateur rigide peut se mettre sous la forme

$$H_0 = (A-\bar{B})P_a^2 + \bar{B}P^2 + \frac{B-C}{2}(P_b^2 - P_c^2),$$

ce qui conduit pour un même sous-niveau à une énergie

$$E = (A-\bar{B})K^2 + \bar{B}N(N+1) + \frac{B-C}{2}\langle P_b^2 - P_c^2 \rangle.$$

Le terme $(A-\bar{B})K^2$ est intégré dans la fonction principale dite « vibrationnelle » T_0; le terme $\bar{B}N(N+1)$ est considéré comme la contribution énergétique purement rotationnelle. Il faut ensuite prendre le terme $[(B-C)/2]\langle P_b^2 - P_c^2 \rangle$ dû à l'asymétrie comme une perturbation en prenant pour chaque niveau la valeur moyenne de cette contribution.

2° *Interaction spin-rotation :* L'étude des valeurs de cette interaction nous montre, de la même manière, que les coefficients utilisés [(3), (6)] varient avec K. Il faut donc également calculer les valeurs moyennes de chaque coefficient pour chaque sous-niveau. On observe des perturbations rotationnelles assez faibles (quelques cm^{-1}) et il est nécessaire de déperturber alors les niveaux afin d'obtenir une valeur satisfaisante pour chacun des coefficients d'interaction.

En conclusion, le modèle adopté semble satisfaisant. Il s'agit maintenant de trouver une fonction potentielle permettant de relier les différentes valeurs de $T_0(V'_2, K)$ entre elles, et de calculer les valeurs moyennes de $(B - C)/2$ et des constantes d'interaction spin-rotation.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

(1) D. A. Ramsay, *Nature*, 178, 1956, p. 374.
(2) R. N. Dixon, G. Duxbury et D. A. Ramsay, *Proc. Roy. Soc.*, A, 296, 1967, p. 137.
(3) R. N. Dixon et G. Duxbury, *Chem. Phys. Lett.*, 1, 1967, p. 330.
(4) G. Duxbury, *J. Mol. Spec.*, 25, 1968, p. 1-11.
(5) J. M. Berthou, *Ann. Université et A.R.E.R.S.*, VI, 1968, p. 82.
(6) B. Pascat, J. M. Berthou, J. C. Prudhomme, H. Guenebaut et D. A. Ramsay, *J. Chim. Phys.*. 65, 1968, p. 2022.
(7) I. Dubois, *Can. J. Phys.*, 46, 1968, p. 2485.
(8) R. N. Dixon, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 1363.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Structure moléculaire et spectroscopie,
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse, B. P. n° 347,
51-*Reims, Marne.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la benzylidène-cétazine*. Note (*) de
MM. **Jean Berthou**, **Robert Jacquier**, **André Laurent**, M[lle] **Claude Marzin**, M[me] **Berthe Rérat**, MM. **Claude Rérat** et **Yoshiaki Uesu**, présentée par M. Georges Champetier.

Les cristaux de benzylidène-cétazine, $C_{20}H_{20}N_2$, appartiennent au système orthorhombique, groupe spatial n° 61 : *Pcab*. Les paramètres de la maille sont :

$a = 20,176 \pm 0,007$; $b = 21,636 \pm 0,009$;
$c = 7,552 \pm 0,003$ Å et $Z = 8$.

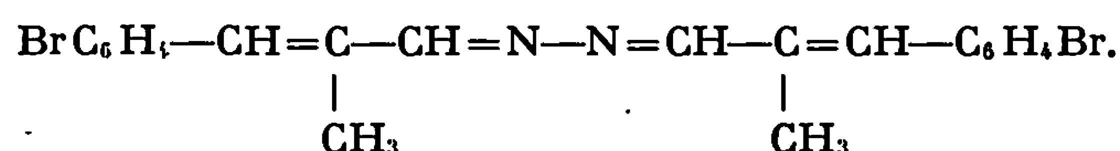
L'analyse du réseau réciproque a été effectuée au moyen d'un diffractomètre automatique Siemens AED et la structure a été déterminée par la méthode statistique de Karle. Les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés appliquée dans l'espace à trois dimensions. La molécule n'est pas plane : ses deux moitiés ont subi une rotation de 43° autour de la liaison N—N.

La détermination de la structure de la benzylidène-cétazine fait partie d'un ensemble de travaux concernant la structure de diverses aldazines et cétazines effectués en vue de confirmer les résultats obtenus par RMN, spectres infrarouge et ultraviolet.

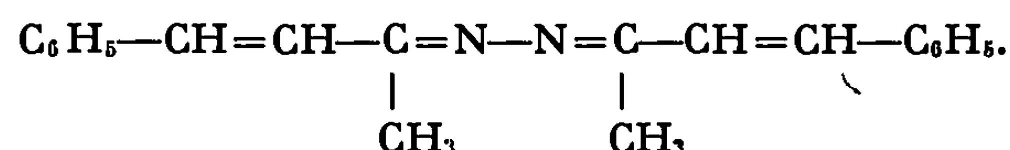
Deux structures cristallines d'aldazines ont déjà été déterminées, celle de la dibromo-4.4′ cinnamaldazine ([1]) :



et celle de la dibromo-4.4′-diméthyl α, α′-cinnamaldazine ([2]) :



La benzylidène-cétazine a la formule suivante :



Elle cristallise dans le système orthorhombique sous forme de plaquettes jaunes. La maille cristalline, qui appartient au groupe spatial n° 61 : P*cab*, a pour paramètres :

$a = 20,176 \pm 0,007$; $b = 21,636 \pm 0,009$; $c = 7,552 \pm 0,003$ Å.

Elle contient 8 molécules en position générale. L'analyse radiocristallographique du réseau réciproque a été effectuée au moyen d'un diffractomètre « Siemens AED » avec le rayonnement K_α du cuivre ($\lambda K_{\alpha_1} = 1,5405$ Å), On a ainsi mesuré 2 535 intensités.

La structure a été déterminée par la méthode d'addition symbolique de Karle.

Les tests statistiques pour l'ensemble des réflexions mesurées ont confirmé que le cristal est centrosymétrique. On trouve :

$$\langle |E| \rangle = 0{,}69 \qquad \langle |E| \rangle^2 = 1{,}02 \qquad \langle \big| |E|^2 - 1 \big| \rangle = 1{,}14$$

contre

$$0{,}80 \qquad 1{,}00 \qquad 0{,}97$$

et

$$0{,}89 \qquad 1{,}00 \qquad 0{,}74$$

pour les valeurs théoriques centro et non centrosymétriques.

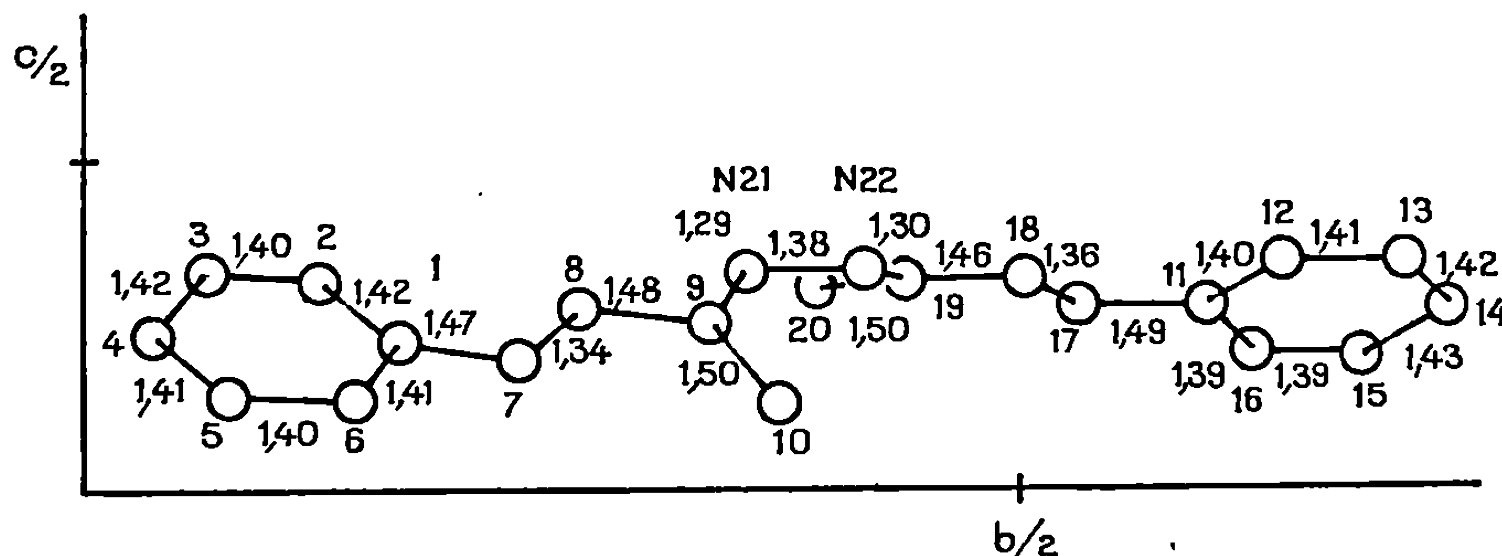


Fig. 1. — Projection $0kl$. Distances interatomiques (Å).

La liste des triplets H, H', H—H' susceptibles d'être utilisés dans les relations Σ_2 de Karle et Hauptman,

$$s E_H \sim s \sum_{H'} E_{H'} . E_{H-H'}$$

a été établie au moyen d'un ordinateur Pallas N 32 ainsi que les valeurs correspondantes de la probabilité

$$P + (E_H) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{th} \left[\frac{\sigma_3}{\sigma_2^{\frac{3}{2}}} |E_H| \sum_{H'} E_{H'} . E_{H-H'} \right], \quad \text{où} \quad \sigma_n = \sum_j Z_j^n.$$

On a choisi les signes des réflexions :

$$3\ 1\ 2\ (+), \qquad 14\ 1\ 3\ (+), \qquad 4\ 1\ 2\ (-),$$

pour spécifier l'origine de la maille.

On a, de plus, attribué le signe symbolique a à la réflexion 17 2 1. L'utilisation des relations Σ_2 appliquée aux 317 facteurs normalisés $|E| > 1{,}7$ a permis d'obtenir le signe (absolu ou symbolique) de 274 d'entre eux.

Les sections de densité électronique utilisant a positif, indication donnée par un grand nombre de relations, a fait apparaître assez distinctement l'image d'une chaîne carbonée et de deux cycles hexagonaux aux extrémités.

Mais l'affinement des positions atomiques de ce premier modèle de structure n'a pas donné de résultat satisfaisant. Plusieurs essais effectués à partir de positions légèrement différentes de la chaîne, en particulier après des décalages d'une ou deux liaisons C—C dans la direction de son allongement, se sont aussi révélés infructueux. On a alors décidé de choisir pour *a* le signe négatif malgré des indications peu nombreuses dans ce sens. Contre

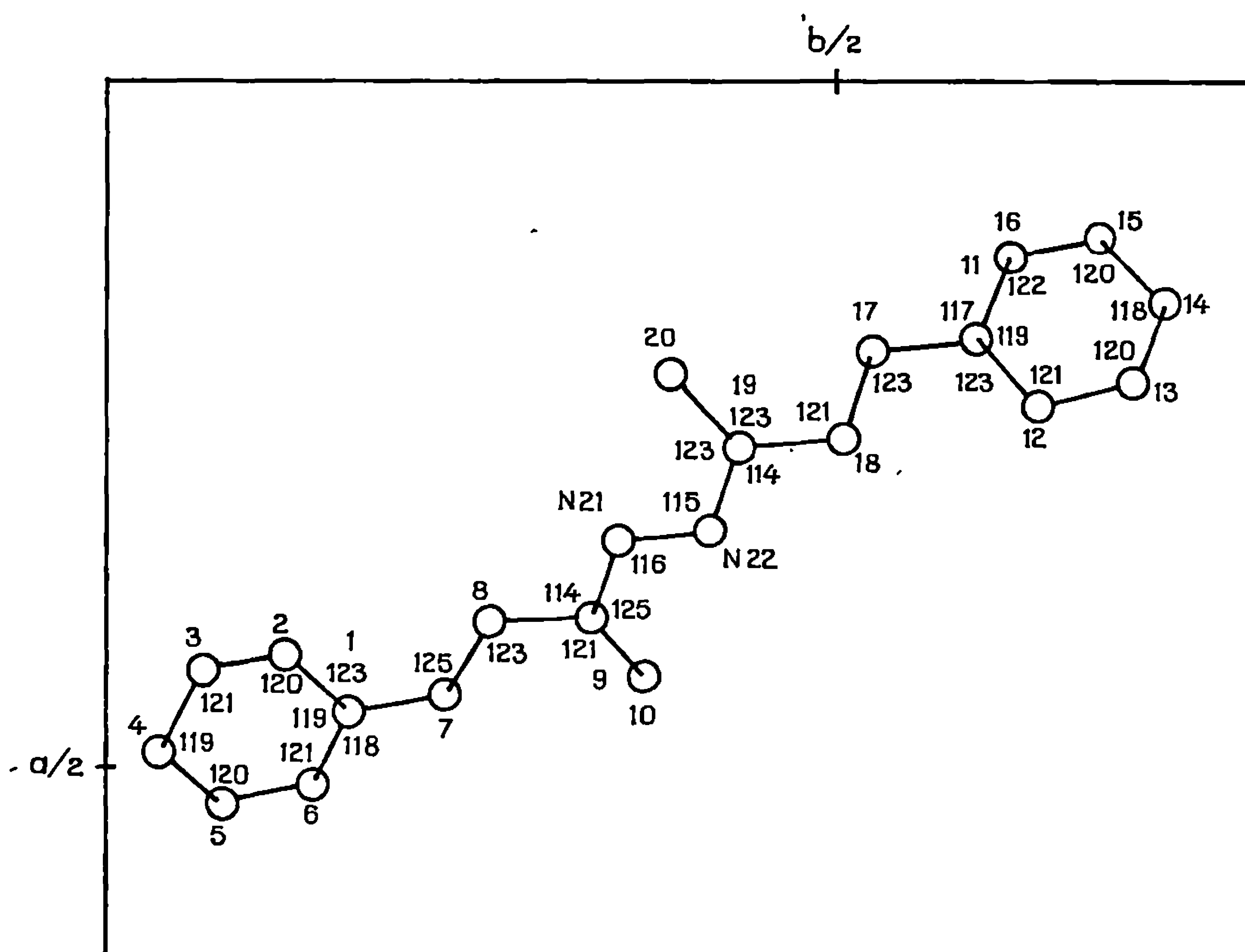


Fig. 2. — Projection *hk*0. Angles de valence (°).

toute attente, c'est cette dernière hypothèse qui a donné une carte de densité électronique interprétable. On trouve une chaîne décalée par rapport à la première d'une fraction de liaison C—C dans sa direction d'allongement. Tous les atomes de carbone apparaissent et sont aisément discernables de quelques maximums parasites.

L'affinement des paramètres atomiques par la méthode des moindres carrés a alors conduit rapidement à une valeur de facteur résiduel : $R = 0,17$ pour les 2 535 réflexions mesurées (tableau). Ces paramètres devront encore être améliorés.

Dès à présent on peut constater que la molécule n'est pas plane (*fig.* 1). Ses deux moitiés ont subi une rotation importante autour de la liaison N—N'. L'angle des plans des deux parties de la chaîne situées de part et d'autre de la liaison N—N' est de 43°. De plus, les plans des cycles benzé-

TABLEAU.

Paramètres atomiques (R = 0,17).

	$x.10^4$.	$y.10^4$.	$z.10^4$.		$x.10^4$.	$y.10^4$.	$z.10^4$.
C 1......	4 621	1 667	2 218	C 12.....	2 356	6 386	3 488
C 2......	4 198	1 270	3 201	C 13.....	2 227	7 028	3 439
C 3......	4 333	0 636	3 284	C 14.....	1 618	7 249	2 721
C 4......	4 888	0 382	2 378	C 15.....	1 160	6 806	2 020
C 5......	5 312	0 781	1 422	C 16.....	1 304	6 179	2 099
C 6......	5 172	1 414	1 343	C 17.....	2 005	5 281	2 828
C 7......	4 500	2 335	2 037	C 18.....	2 603	5 015	3 175
C 8......	3 989	2 642	2 753	C 19.....	2 688	4 343	3 165
C 9......	3 891	3 314	2 519	C 20.....	2 117	3 901	3 060
C 10.....	4 338	3 687	1 348	N 1.....	3 390	3 532	3 372
C 11.....	1 898	5 963	2 807	N 2.....	3 304	4 163	3 274

niques forment respectivement des angles de 3 et 21° avec chacun de ces plans.

L'absence de planéité de la molécule a pour corollaire une disparition de la conjugaison dans le système de doubles liaisons de la chaîne; ce qui se traduit par une alternance marquée des distances longues (N—N : 1,38 Å; C—C : 1,47, 1,48, 1,49 et 1,46 Å) et courtes (N—C : 1,29 et 1,30 Å; C—C : 1,34 et 1,36 Å). La même observation a été faite au sujet de la cinnamaldazine diméthylée en α—α′ citée plus haut ([2]).

A l'exception des derniers cycles d'affinement effectués sur ordinateur « C. D. C » 3 600, les calculs ont été effectués sur machine « Pallas » N 32.

(*) Séance du 7 septembre 1970.

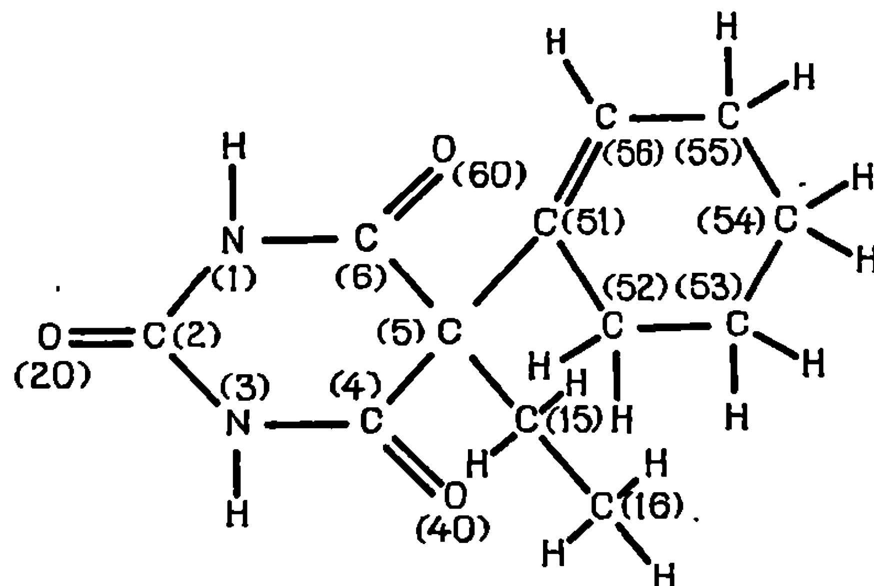
([1]) J. BERTHOU, J. ELGUERO, R. JACQUIER, C. MARZIN et C. RÉRAT, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 513.

([2]) J. BERTHOU, C. MARZIN, B. RÉRAT, C. RÉRAT et Y. UESU, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 918.

(Laboratoire de Cristallographie,
C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue,
Hauts-de-Seine
et
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier,
Hérault.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'acide 5-(1-cyclohexène-1-yl)-5-éthyl barbiturique (cyclobarbital).* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bideau** et **Michel Artaud**, présentée par M. Jean Wyart.

Le cyclobarbital a pour formule développée :



Il est utilisé comme sédatif et hypnotique à courte durée d'action ([1]).

Maille et groupe spatial. — Le groupe spatial est $C\,2/c$ et le nombre de molécules par maille est égal à 8. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 22,415 \pm 0,006, \quad b = 10,770 \pm 0,006, \quad c = 10,350 \pm 0,005,$$
$$\beta = 92,29 \pm 0,05.$$

Mesure des intensités. — Les intensités ont été obtenues à partir d'un rétigraphe de De Jong et mesurées par comparaison visuelle avec une échelle étalon.

Détermination de la structure. — La méthode d'addition symbolique de J. Karle et I. L. Karle n'a pas permis de déterminer la structure dans un premier stade. La projection de la fonction de Patterson parallèle à l'axe Oz a montré que le cycle barbiturique était pratiquement perpendiculaire à l'axe Oy. Une projection parallèle à l'axe Oy a révélé, d'autre part, les deux-cycles caractéristiques du noyau barbiturique. Les distances cycle à cycle ont pu être précisées en supposant que les cycles barbituriques étaient liés par un double pont hydrogène autour de l'axe binaire. L'affinement de la projection de la structure parallèlement à l'axe Oy a donné un facteur de reliabilité égal à 0,24. La méthode d'addition symbolique a été de nouveau utilisée. Elle a permis de préciser la troisième coordonnée en introduisant les semi-invariants de structure du plan $h0l$ ([2]). Les réflexions $\bar{9}17$ et $\bar{7}38$ ayant été choisies pour déterminer l'origine et les semi-invariants étant tels que $h+k=4n$ ou $4n+2$, il est nécessaire que les coordonnées des atomes de la structure en projection soient rapportées à un centre de symétrie de première espèce ([3]).

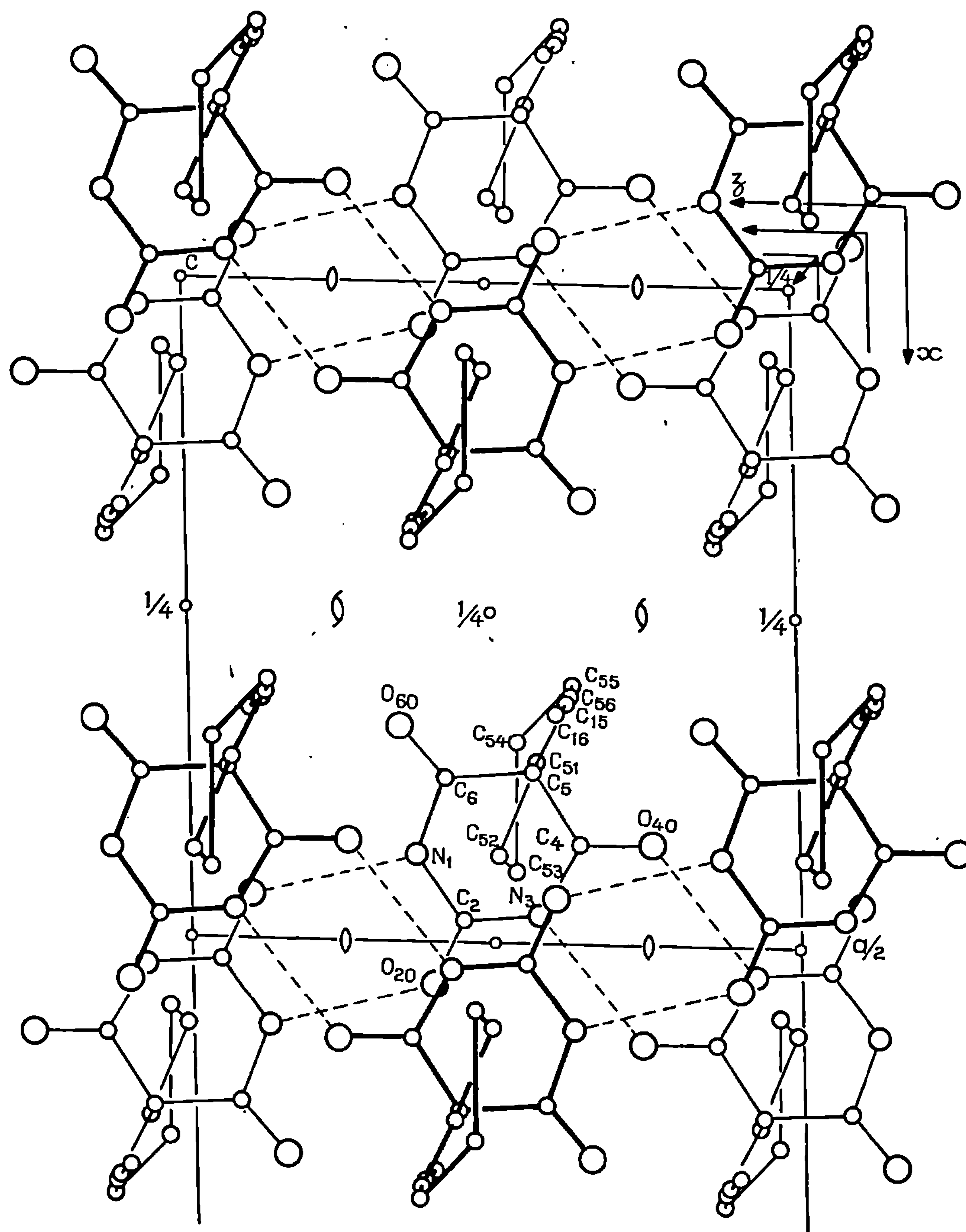


Fig. 1. — Projection de la structure parallèlement à l'axe O*y*.

Nous avons analysé la raison pour laquelle la méthode d'addition symbolique avait échoué dans un premier temps : par suite de la conformation de la molécule et de l'orientation particulière des cycles, les relations entre symboles étaient toutes déterminées avec une probabilité trop faible; elles se sont montrées fausses par la suite.

Trois symboles étant nécessaires, on aurait pu essayer les huit combinaisons de signes possibles mais le processus aurait été extrêmement long. La méthode d'analyse des deux projections de la fonction de Patterson s'est révélée plus efficace au départ.

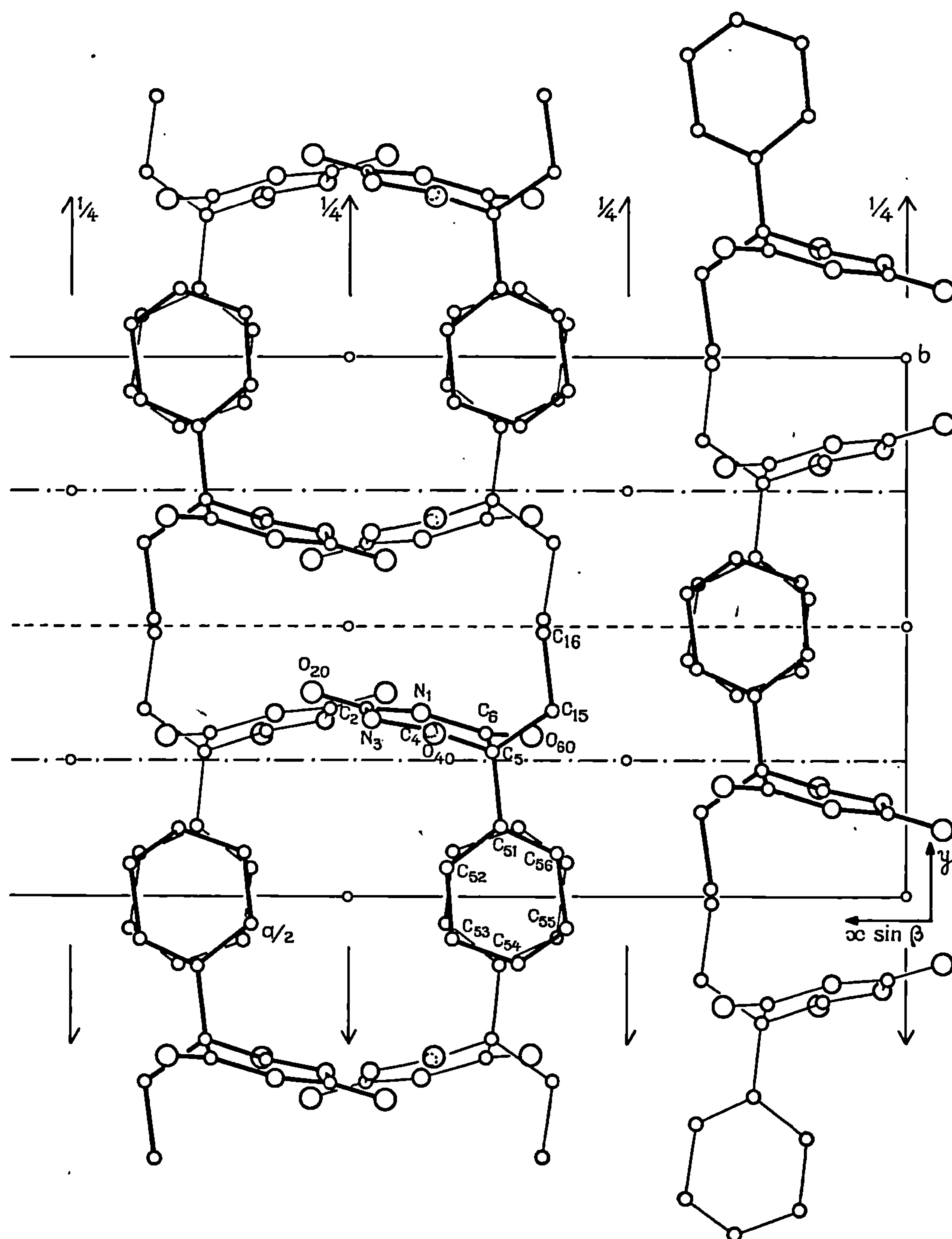


Fig. 2. — Projection de la structure parallèlement à l'axe Oz.

Résultats. — Le facteur de reliabilité est actuellement égal à 0,15. Des mesures précises au moyen d'un diffractomètre automatique devraient permettre d'obtenir rapidement des longueurs de liaison plus significatives. Les résultats actuels figurent sur le tableau et sur les figures 1 et 2.

TABLEAU I.

	x.	y.	z.
N 1	0,433 65	0,337 79	0,626 40
C 2	0,483 92	0,349 27	0,552 55
O 20	0,532 80	0,375 39	0,604 08
N 3	0,478 65	0,328 05	0,424 30
C 4	0,425 36	0,304 46	0,357 87
O 40	0,423 10	0,308 20	0,240 49
C 5	0,370 03	0,267 28	0,434 48
C 6	0,376 79	0,302 58	0,576 58
O 60	0,336 36	0,298 24	0,651 42
C 15	0,316 24	0,345 15	0,377 65
C 16	0,325 40	0,488 40	0,396 12
C 51	0,362 62	0,130 57	0,426 83
C 56	0,312 40	0,077 35	0,372 77
C 55	0,302 87	—0,062 66	0,369 82
C 54	0,347 21	—0,130 02	0,459 93
C 53	0,406 07	—0,083 07	0,463 41
C 52	0,411 95	0,052 97	0,491 89

(*) Séance du 31 août 1970.

(1) Ses propriétés sont à rapprocher de celles de l'hexobarbital (*Comptes rendus*, 271, série C, 1970, à paraître).

(2) *Voir* aussi B. M. CRAVEN, *Acta Cryst.*, 25, 1969, p. 1970-2009.

(3) Nous désignons par centre de symétrie de première espèce, les centre pris pour origine des coordonnées dans *International Tables for X-ray crystallography*, The Kynoch Press Birmingham, England, 1952.

(*Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline, Laboratoire associé au C. N. R. S.*, n° 144, 351, *cours de la Libération*, 33-*Talence, Gironde*.)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Synthèse d'oxydes ternaires* $CaB^{V}_{0,5}B^{III}_{0,5}O_3$. Note (*)
de M. HENRY BRUSSET, Mme HÉLÈNE GILLIER-PANDRAUD et M. PAX RAJAONERA,
présentée par M. Paul Bastien.

Il a été procédé à la synthèse et à la caractérisation d'oxydes ternaires $CaB^{V}_{0,5}B^{III}_{0,5}O_3$ où B^{V} peut être Nb, Ta ou Sb et B^{III} un lanthanide, Y, In, Ga ou Bi. Ces oxydes ont une structure de type cryolithe inverse pour les cations trivalents de rayon supérieur à celui de Er, B^{V} étant Ta ou Sb, supérieur à celui de Ho lorsque B^{V} est Nb.

Nous avons envisagé la synthèse des oxydes ternaires $CaB^{V}_{0,5}B^{III}_{0,5}O_3$ dans le cas où B^{V} est Nb, Ta ou Sb et B^{III}La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Y, In, Ga ou Bi.

Les oxydes à base de niobium ont été obtenus par chauffage à 1400°C pendant 24 h, ceux qui comportent du tantale ou de l'antimoine par traitement à 1300°C pendant 48 h. Les échantillons pulvérulents obtenus ont été analysés et caractérisés par enregistrement de diagrammes de diffraction X au moyen d'un goniomètre à compteur. Ces diagrammes ont été indicés en première approximation par rapport à une maille cubique à faces centrées contenant huit unités formulaires $A(B_{0,5}B'_{0,5})O_3$.

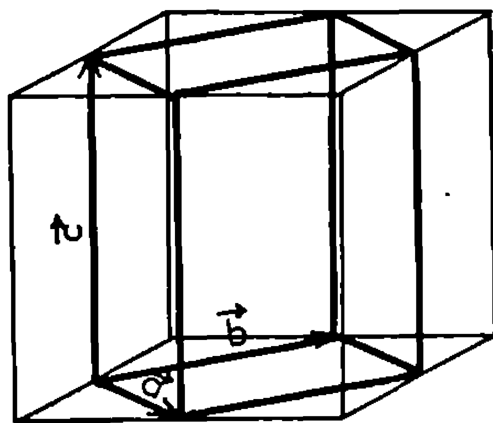


Fig. 1. — Relation entre la maille pseudo-cubique contenant huit unités formulaires $CaB^{V}_{0,5}B^{III}_{0,5}O_3$ (en traits fins) et la maille orthorhombique contenant quatre unités formulaires (en traits épais), dont les paramètres sont donnés dans le tableau.

L'étude des profils des raies d'indices « cubiques » 111, 200, 220, 400, 440 et 620 a fait apparaître des démultiplications qui caractérisent une déformation pseudo-monoclinique ($a = c$) de la maille. De plus, vers les grands angles Bragg, la présence de raies de faible intensité prouve que la maille déformée n'est plus à faces centrées. Les diagrammes des composés que nous avons synthétisés ont été rapportés à une maille orthorhombique contenant 4 unités formulaires $A(B^{V}_{0,5}B^{III}_{0,5})O_3$ présentée par la figure 1. Les paramètres ont été calculés sur ordinateur par moindres carrés en considérant les réflexions dont le pointé était le plus précis. Les résultats sont groupés dans le tableau.

TABLEAU.

Composés $CaB^{V}_{0,5}B^{III}_{0,5}O_3$. *Paramètres de la maille orthorhombique.*

B^{V}...	Nb.			Ta.			Sb.		
B^{III}.	*a* (Å).	*b* (Å).	*c* (Å).	*a* (Å).	*b* (Å).	*c* (Å).	*a* (Å).	*b* (Å).	*c* (Å).
La....	$5,66_5$	$5,87_7$	$8,15_6$	$5,66_9$	$5,88_8$	$8,16_8$	$5,67_9$	$5,87_2$	$8,16_2$
Pr.....	$5,62_5$	$5,87_0$	$8,11_9$	$5,63_2$	$5,87_0$	$8,12_4$	$5,63_3$	$5,85_9$	$8,11_9$
Nd....	$5,60_8$	$5,85_9$	$8,10_0$	$5,62_0$	$5,86_4$	$8,11_3$	$5,62_0$	$5,85_0$	$8,10_6$
Sm....	$5,58_6$	$5,85_0$	$8,08_0$	$5,59_3$	$5,86_1$	$8,09_3$	$5,59_2$	$5,84_2$	$8,07_8$
Eu....	$5,57_6$	$5,85_0$	$8,07_3$	$5,58_1$	$5,85_5$	$8,08_0$	$5,57_9$	$5,84_0$	$8,07_6$
Gd....	$5,56_8$	$5,84_5$	$8,06_5$	$5,57_5$	$5,84_2$	$8,06_5$	$5,57_7$	$5,83_0$	$8,06_5$
Tb....	$5,56_2$	$5,83_8$	$8,05_8$	$5,57_4$	$5,83_3$	$8,05_7$	$5,57_7$	$5,82_5$	$8,05_8$
Dy....	$5,57_5$	$5,82_3$	$8,05_2$	$5,57_6$	$5,82_0$	$8,05_2$	$5,58_0$	$5,80_9$	$8,05_3$
Ho....	$5,57_7$	$5,79_9$	$8,03_9$	$5,57_7$	$5,80_6$	$8,04_5$	$5,57_8$	$5,80_0$	$8,04_2$
Er.....	$5,57_0$	$5,78_7$	$8,03_0$	$5,57_4$	$5,79_6$	$8,03_2$	$5,57_7$	$5,78_8$	$8,03_2$
Yb....	$5,57_1$	$5,76_3$	$8,00_4$	$5,57_4$	$5,75_0$	$8,00_7$	$5,57_3$	$5,75_1$	$7,99_0$
Lu....	$5,56_3$	$5,75_1$	$7,99_1$	$5,56_5$	$5,75_3$	$7,99_7$	$5,56_4$	$5,74_5$	$7,99_2$
Y.....	$5,57_5$	$5,81_2$	$8,04_5$	$5,57_8$	$5,81_4$	$8,05_0$	$5,58_1$	$5,80_3$	$8,05_1$
In.....	$5,52_3$	$5,68_7$	$7,92_5$	$5,53_7$	$5,69_7$	$7,93_8$	$5,51_5$	$5,66_9$	$7,89_2$
Ga....	$5,41_4$	$5,50_1$	$7,70_9$	$5,54_3$	$5,49_3$	$7,70_4$	–	–	–
Bi.....	$5,53_9$	$5,76_5$	$7,99_0$	$5,52_7$	$5,76_3$	$7,97_7$	–	–	–

On constate, d'une part, l'équivalence des paramètres de maille pour les composés à base de niobium, de tantale et d'antimoine et, d'autre part, la décroissance régulière de ces paramètres traduisant la contraction du rayon des éléments lanthanidiques en fonction du numéro atomique. On peut vérifier que le rayon de l'yttrium est intermédiaire entre ceux du dysprosium et de l'holmium et rapprocher le rayon du bismuth de celui du lutécium.

Les résultats relatifs aux composés $CaNb_{0,5}B^{III}_{0,5}O_3$ et $CaTa_{0,5}B^{III}_{0,5}O_3$ sont en accord avec ceux qu'ont obtenus E. G. Fesenko et V. S. Filip'ev [1] sur certains points communs avec notre travail. Ces auteurs toutefois signalent une légère déformation monoclinique ($\beta < 90^{\circ}12'$) dans le cas où B^{III} se trouve être Pr, Gd et Tb.

On peut distinguer trois groupes de composés $CaB^{V}_{0,5}B^{III}_{0,5}O_3$ selon que la taille de l'ion trivalent est inférieure, égale ou supérieure à celle du calcium. Dans le premier cas, en effet, la structure normale de type cryolithe (*fig.* 2) peut être réalisée : les ions calcium occupent les sites dodécaédriques tandis que les ions pentavalents et trivalents s'ordonnent sur les sites octaédriques de dimension inférieure à celle des premiers sites.

Les ions trivalents de taille supérieure à celle du calcium, par contre, se logent de préférence dans les lacunes dodécaédriques. La moitié des ions calcium complète le remplissage de ces lacunes tandis que l'autre moitié se répartit avec les ions pentavalents sur les sites octaédriques. La formule globale peut s'écrire :



$$(Ca_{0,5}B^{III}_{0,5})(B^{V}_{0,5}Ca_{0,5})O_3.$$

Ainsi est obtenue une structure cryolithe dite « inverse » par analogie avec la répartition des cations dans la structure spinelle inverse. Lorsque les ions trivalents et calcium ont des dimensions voisines, le taux d'inversion devient extrêmement variable. Ces différences de distribution cationique se traduisent par des changements d'intensité sur les diagrammes. C'est ce

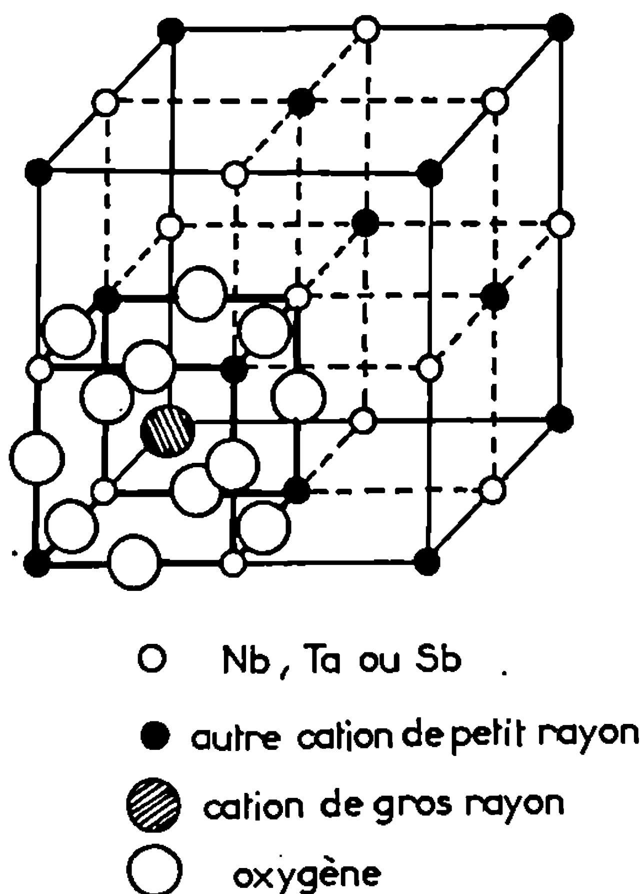


Fig. 2. — Structure de type cryolithe. Les ions oxygène se situent en milieu d'arêtes des huit petits cubes qui composent la maille. Les cations de gros rayon occupent les centres de ces huit cubes.

qui nous a amenés à calculer l'intensité des raies d'indices 111, 200, 220 rapportées à la maille contenant huit unités formulaires $CaB^{V}_{0,5}B^{III}_{0,5}O_3$, supposée rigoureusement cubique dans les quatre hypothèses de distribution des cations :

Sites dodécaédriques.	Sites octaédriques.
Ca^{2+}	$(B^{V}_{0,5}B^{III}_{0,5})_{D.O.}$
$(Ca^{2+}_{0,5}B^{3+}_{0,5})_{D.O.}$	$(B^{V}_{0,5}Ca^{2+}_{0,5})_{D.S.}$
$(Ca^{2+}_{0,5}B^{3+}_{0,5})_{D.S.}$	$(B^{V}_{0,5}Ca^{2+}_{0,5})_{D.O.}$
$(Ca^{2+}_{0,5}B^{3+}_{0,5})_{D.O.}$	$(B^{V}_{0,5}Ca^{2+}_{0,5})_{D.O.}$

D. O. : distribution ordonnée;
D. S. : distribution statistique;
B^{III} : La, Nd, Ho, Dy ou Yb;
B^{V} : Nb, Ta ou Sb.

Pour conserver la structure de type cryolithe normale ou inverse, il est nécessaire de supposer une répartition ordonnée des cations au moins sur l'un des deux types de sites. Une répartition totalement statistique des cations conduirait en effet à une structure de type pérovskite à paramètre de maille moitié. Ces calculs montrent que l'inversion se manifeste pour les

cations trivalents de rayon supérieur à celui de l'erbium pour les composés $CaTa_{0,5}B^{III}_{0,5}O_3$ et $CaSb_{0,5}B^{III}_{0,5}O_3$, à celui de l'holmium pour les composés $CaNb_{0,5}B^{III}_{0,5}O_3$. E. G. Fesenko et V. S. Filip'ev [1] situent l'inversion pour les cations trivalents de rayon supérieur à celui du dysprosium ou celui de l'erbium respectivement pour les composés comportant du tantale ou du niobium.

Il est apparu que pour des cations trivalents de dimensions voisines de celles de calcium, la température et la durée du frittage influent sur le taux d'inversion.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

(1) E. G. Fesenko et V. S. Filip'ev, *Soviet Physics Crystallography*, 10, novembre-décembre 1965.

(*Laboratoire*
de Recherches de Chimie systématique,
École Normale Supérieure,
24, *rue Lhomond*
et *Faculté des Sciences,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phases du système* K_2WO_4-WO_3 *et leur réduction par la vapeur de potassium.* Note (*) de MM. **Roland Guérin** et **Paul Caillet**, présentée par M. Georges Chaudron.

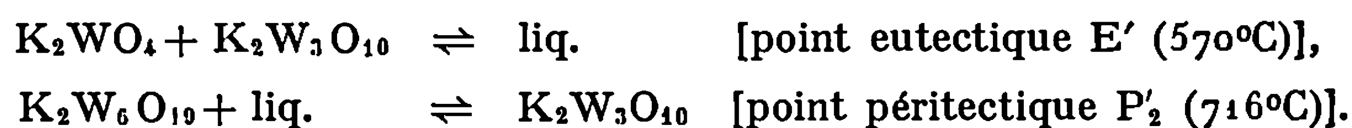
Le diagramme thermique du système K_2WO_4-WO_3, compliqué par l'existence de phases vitreuses et d'équilibres métastables, a été repris. L'existence de la solution solide $K_2W_0O_{19}$-$K_2W_8O_{25}$ a été confirmée. L'action de la vapeur de potassium sur cette phase a permis d'isoler une nouvelle solution solide $K_{1,56+x}WO_{3,125+2x}$ avec $0 \leq x \leq 0,02$. Cette phase peut accepter du potassium métallique, jusqu'à la limite $K_{1,83+x}WO_{3,125+2x}$; au-delà de cette composition, il y a dismutation avec formation, à la limite, de $K_{2,66}WO_4$ et de W β.

A. Système K_2WO_4-WO_3. — En 1968, Caillet [1] a tracé le diagramme thermique du système K_2WO_4-WO_3 et mis en évidence une solution solide dont l'existence est confirmée par Deschanvres [2], mais pour les limites plus restreintes $K_2W_6O_{19}$-$K_2W_8O_{25}$, alors que Sakka [3] ne signale que le composé défini $K_2W_6O_{19}$.

Nous avons repris le tracé complet du système K_2WO_4-WO_3 et vérifié que nous obtenions des résultats identiques à partir des mélanges K_2WO_4, WO_3 ou K_2CO_3, WO_3 correspondants. Les diverses phases en présence ont été caractérisées par leurs diagrammes Debye-Scherrer; les points du diagramme thermique sont obtenus par analyse thermique différentielle.

Le système est représenté ci-après : il présente un eutectique E (598°C) et quatre points péritectiques P_1 (619°C), P_2 (710°C), P_3 (812°C), P_4 (938°C) qui correspondent respectivement à la fusion non congruente de $K_2W_2O_7$, $K_2W_3O_{10}$, $K_2W_4O_{13}$ et de la solution solide I : $K_2W_6O_{19}$-$K_2W_8O_{25}$.

En outre, deux équilibres métastables apparaissent :



$$K_2WO_4 + K_2W_3O_{10} \rightleftharpoons \text{liq.} \quad \text{[point eutectique E' (570°C)]},$$
$$K_2W_6O_{19} + \text{liq.} \rightleftharpoons K_2W_3O_{10} \quad \text{[point péritectique P'}_2\text{ (716°C)]}.$$

Rappelons enfin, que K_2WO_4 et WO_3 sont à fusion congruente (921 et 1473°C respectivement).

Le ditungstate $K_2W_2O_7$ est difficile à obtenir pur; en effet, un mélange $K_2CO_3 + 2\,WO_3$ traité à 550°C pendant 24 h, ou la cristallisation d'un liquide ayant cette composition, conduisent à un mélange de K_2WO_4 et de $K_2W_3O_{10}$. Par contre, un recuit à 580°C pendant 300 h conduit à $K_2W_2O_7$ pur :



$$K_2WO_4 + K_2W_3O_{10} \rightarrow 2\,K_2W_2O_7.$$

Le tritungstate $K_2W_3O_{10}$ s'obtient facilement, soit par réaction à l'état solide à 600°C, soit par cristallisation d'un liquide ayant cette composition.

Le tétratungstate $K_2W_4O_{13}$ ne peut être obtenu par réaction à l'état solide qu'entre 700 et 812°C; au-dessous de 700°C, on obtient un mélange de $K_2W_3O_{10}$ et de $K_2W_6O_{19}$; la cristallisation d'un liquide ayant la composition $K_2W_4O_{13}$ conduit au même mélange (point P'_2).

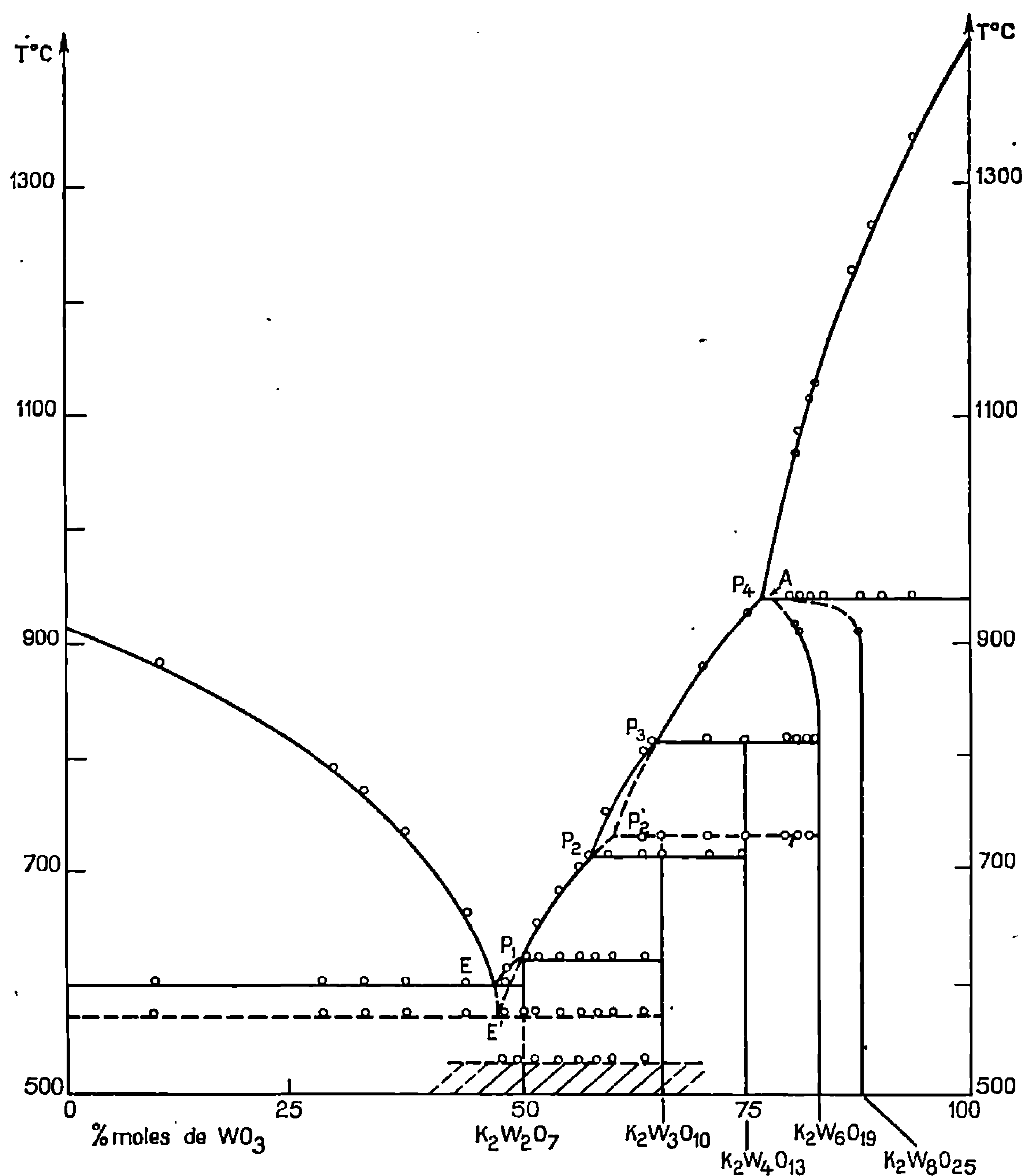


Diagramme K_2WO_4-WO_3.

Les trois composés définis précédents possèdent des diagrammes X caractéristiques [(1), (2), (4)]; la structure de $K_2W_4O_{13}$ est déterminée (5).

La solution solide I qui s'étend de $K_2W_6O_{19}$ à $K_2W_8O_{25}$ est préparée par réaction à l'état solide, la limite la plus riche en tungstène nécessite plusieurs recuits. Les raies du diagramme X caractéristiques, gardent la même position dans tout le domaine d'existence, alors que leurs intensités relatives varient. Au-dessus de 812°C, les limites de I évoluent vers

le point A de composition approximative $K_2W_{4,8}O_{15,4}$ pour la température de 938°C.

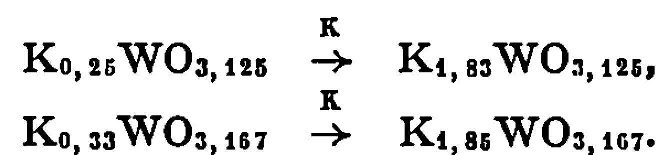
Les phases vitreuses [6] obtenues par refroidissement rapide de mélanges fondus (partie hachurée du diagramme) présentent par chauffage à l'A.T.D., un pic exothermique à 525°C, correspondant à leur cristallisation.

B. Réduction par la vapeur de potassium. — La réduction par la vapeur de potassium du monotungstate de potassium et de l'oxyde WO_3 a été étudiée par Hatterer [[7], [8]] grâce à la thermobalance décrite par Hérold [9]. Nous avons appliqué cette méthode au tétratungstate et à la solution solide I : le premier composé ne conduit à aucune réaction, par contre la solution solide est réduite; les conditions optimales sont :

— température du potassium : 260°C;

— température de la solution solide : 280°C.

La courbe de prise de poids en fonction du temps présente une anomalie A au bout de 5 jours, puis un palier B au bout de 8 jours. En écrivant les limites de la solution solide I : $K_{0,25}WO_{3,125}$ et $K_{0,33}WO_{3,107}$, les réactions correspondant à l'anomalie A sont :



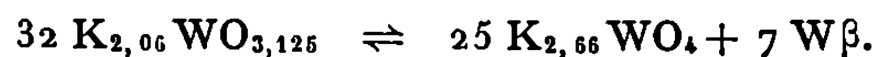
$$K_{0,25}WO_{3,125} \xrightarrow{K} K_{1,83}WO_{3,125},$$
$$K_{0,33}WO_{3,167} \xrightarrow{K} K_{1,85}WO_{3,167}.$$

Ces deux nouveaux produits possèdent le même diagramme X caractéristique et constituent une solution solide II : $K_{1,83+x}WO_{3,128+2x}$ avec $0 \leqq x \leqq 0{,}02$. Traitée à 500°C, sous vide de 10^{-2} mm de mercure, elle conduit par perte de potassium jusqu'à poids constant, à une phase III : $K_{1,56+x}WO_{3,125+2x}$ qui se relie d'ailleurs au composé $K_{1,5}WO_3$ d'Hatterer [10] pour $x = -0{,}06$, avec un diagramme X identique. Cette phase III peut, du reste, fixer du potassium de façon réversible, pour redonner la phase II.

Les phases II et III, hygroscopiques, se dismutent par action de l'eau en K_2WO_4 et $W\beta$; en outre, la phase II libère une quantité de potasse proportionnelle à la masse de potassium excédentaire. On peut en conclure que dans la phase III où le tungstène possède un degré d'oxydation compris entre 4,5 et 4,75, le potassium est à l'état d'ions K^+ et que dans la phase II, le potassium excédentaire est métallique.

Au palier final B, la composition globale est $K_{2,06+x}WO_{3,125+2x}$; en réalité, la diffraction X montre qu'on est en présence de deux phases : $W\beta$ et $K_{2,66}WO_4$ déjà décrite [8].

En outre, l'analyse chimique précise les coefficients de la réaction de dismutation, par exemple :



$$32\, K_{2,06}WO_{3,125} \rightleftharpoons 25\, K_{2,66}WO_4 + 7\, W\beta.$$

Entre A et B, on est en présence de mélanges du même type.

La solution solide III présente un léger paramagnétisme, indépendant de la température, de type Pauli, analogue à celui des bronzes de tungstène K_yWO_3 ($0{,}25 \leq y \leq 0{,}33$).

(*) Séance du 31 août 1970.
(1) P. Caillet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 12, 1967, p. 4750.
(2) A. Deschanvres, G. Desgardin, B. Raveau et J. C. Thomazeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 12, 1967, p. 4537.
(3) S. Sakka, *Bull. Inst. for Chem. Res.*, 46, n° 6, 1968, p. 300.
(4) R. J. Gelsing, H. N. Stein et J. M. Stevels, *Rec. Trav. Chim.*, 84, n° 11, 1965, p. 1452.
(5) M. Seleborg, *Chem. Comm.*, 1967, p. 1126.
(6) R. J. Gelsing, H. N. Stein et J. M. Stevels, *Physics and Chemistry of Glass*, 7, n° 6, 1966.
(7) A. Hatterer, H. Kessler et C. Ringenbach, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 286 et 328.
(8) H. Kessler et A. Hatterer, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 975.
(9) A. Hérold, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 3, 1960, p. 533.
(10) A. Hérold et A. Hatterer, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 880.

(*Laboratoire de Chimie minérale B,*
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes,
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le chromate de chrome et d'ammonium* $NH_4Cr(CrO_4)_2$. Note (*) de M. **André Bonnin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système $(NH_4)_2O$, Cr_2O_3, CrO_3, H_2O dans une région particulière a permis la mise en évidence de $NH_4Cr(CrO_4)_2$. Les paramètres de la maille cristalline de ce composé ont été déterminés à l'aide du diagramme de poudre, par isotypie avec $KCr(CrO_4)_2$.

Les chromates de chrome et de métaux alcalins $M^ICr(CrO_4)_2$ ont été mis en évidence par Suchow, Ward et Fankuchen [1]. Selon ces auteurs, la meilleure méthode de préparation consiste à chauffer à 350°C à l'air un mélange constitué de 2 moles de CrO_3 pour 1 mole de $M_2Cr_2O_7$, le chrome trivalent étant engendré par la dégradation thermique de CrO_3. La réaction qui dure 2 h s'écrit :



$$M_2Cr_2O_7 + 4CrO_3 \rightarrow 2MCr(CrO_4)_2 + 1{,}5O_2\nearrow$$

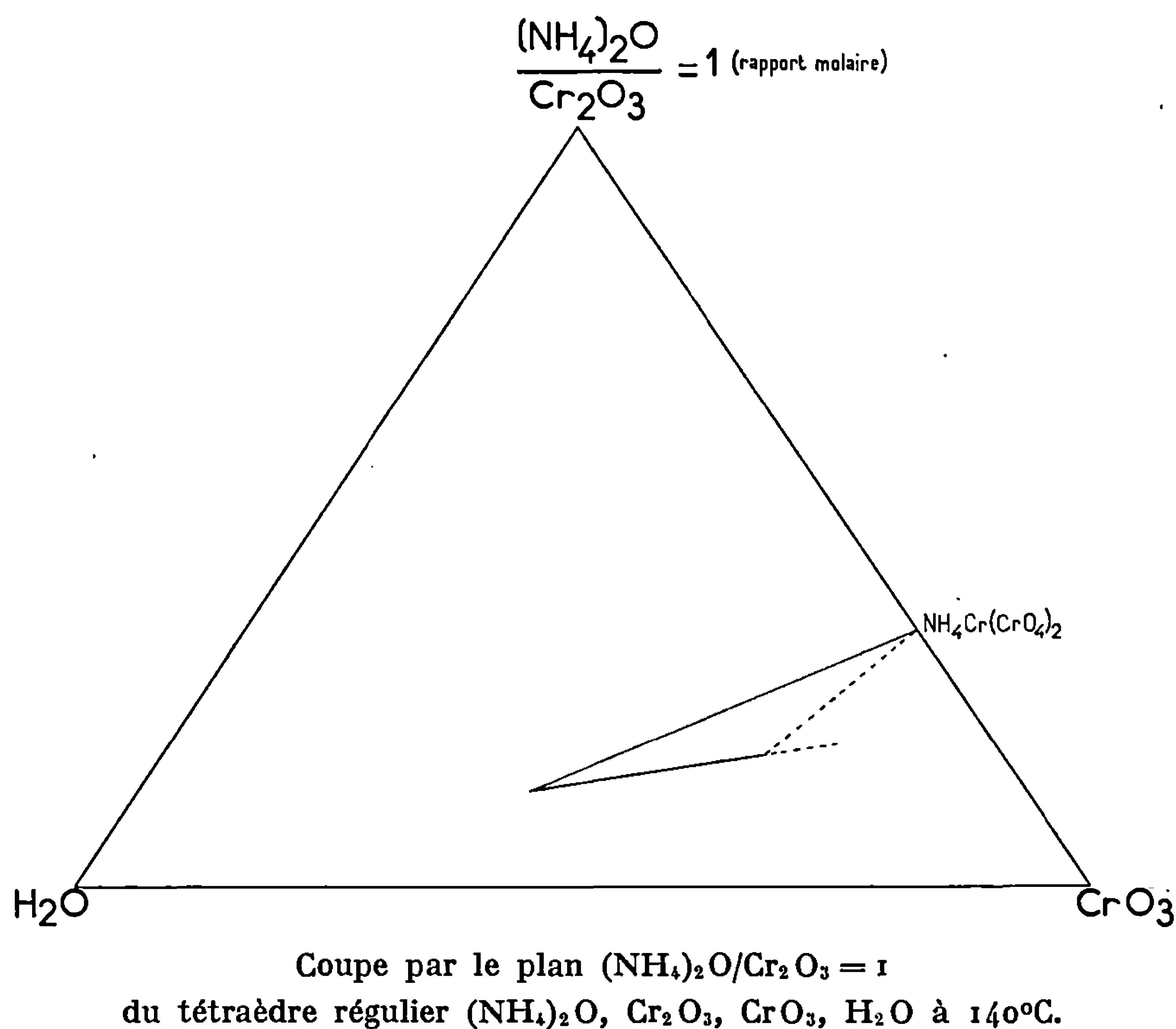
Après élimination de l'excès de bichromate alcalin par lavage à l'eau, les divers composés apparaissent sous forme d'une poudre noire, microcristalline, insoluble dans l'eau. Afin d'en déterminer la structure Wilhelmi [[2], [3], [4]] a préparé des monocristaux de ces divers composés. Leur préparation n'est conduite avec succès que sous forte pression d'oxygène, sur des mélanges de même composition que précédemment, la pression et la température variant avec l'élément alcalin considéré. Pour $CsCr(CrO_4)_2$ par exemple, température et pression sont respectivement de 300°C et de 3 000 bars. La détermination de la structure de ces phases antérieurement formulées $M^ICr_3O_8$ a permis de les identifier à des chromates de chrome et d'alcalin.

Si tous les composés correspondant aux différents éléments alcalins et même au Tl^I ont été obtenus, $NH_4Cr(CrO_4)_2$ en revanche n'a jamais été mis en évidence, très probablement pour des raisons inhérentes au mode de préparation. Rappelons, en effet, que dès 170°C $(NH_4)_2Cr_2O_7$ se décompose par oxydoréduction interne.

Pour préparer $NH_4Cr(CrO_4)_2$ une méthode analogue à celle des chromates doubles de fer et d'alcalin a été mise en œuvre. Cette préparation s'effectue dans le système quaternaire $(NH_4)_2O$, Cr_2O_3, CrO_3, H_2O. Le tétraèdre régulier a été choisi comme représentation isotherme d'un tel système, les coordonnées étant exprimées en grammes. Les divers essais ont été limités au plan défini par les points H_2O, CrO_3, $(NH_4)_2O/Cr_2O_3 = 1$ (en mole), plan qui évidemment contient le composé $NH_4Cr(CrO_4)_2$.

CrO_3, $(NH_4)_2Cr_2O_7$ et $(NH_4)_2CrO_4$ constituent les produits de départ, le chrome trivalent étant introduit, soit sous forme de $Cr(OH)_3$ fraîchement précipité et sec, soit sous forme d'une solution obtenue en dissolvant de l'hydroxyde de chrome dans une solution de CrO_3.

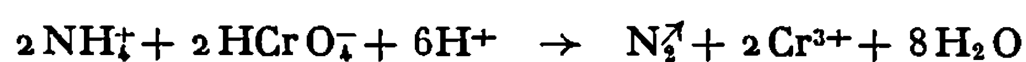
Les mélanges de départ sont placés en tubes scellés de verre et homogénéisés avec soin. Pour parfaire cette homogénéisation et éviter ainsi autant que possible toute réaction parasite, on élève progressivement la température, les tubes étant fréquemment agités. A 140°C la durée de



Coupe par le plan $(NH_4)_2O/Cr_2O_3 = 1$
du tétraèdre régulier $(NH_4)_2O$, Cr_2O_3, CrO_3, H_2O à 140°C.

réaction n'excède pas 5 jours afin de limiter les phénomènes d'oxydo-réduction entre les ions NH_4^+ et les ions $HCrO_4^-$ de la solution en équilibre. Les tubes scellés ne sont ouverts qu'après refroidissement dans l'azote liquide et en prenant de grandes précautions.

La figure jointe représente dans le plan H_2O, CrO_3, $(NH_4)_2O/Cr_2O_3 = 1$, la région dans laquelle la préparation de ce composé a été réalisée. Le domaine où il se trouve, dans ce plan, en équilibre avec une solution est, en fait, plus vaste que celui représenté, il s'étend en particulier au-dessous de la base du triangle indiqué. Cependant, dans cette zone à teneur en CrO_3 relativement plus élevée, la réaction parasite



$$2\,NH_4^+ + 2\,HCrO_4^- + 6H^+ \rightarrow N_2\nearrow + 2\,Cr^{3+} + 8\,H_2O$$

libère un tel volume d'azote que les tubes scellés explosent. Cette réaction parasite intervient également dans le triangle indiqué, si bien que les compositions des solutions en équilibre n'appartiennent plus au plan considéré, empêchant de ce fait le tracé de la branche de solubilité.

Une méthode commode de préparation de ce composé consiste à partir d'un système dont les pourcentages massiques sont les suivants : $(NH_4)_2O$: 3,89; Cr_2O_3 : 11,37; CrO_3 : 48,17; H_2O : 36,57.

TABLEAU I.

I_{obs}.	h k l.	d_{calc} (Å).	d_{obs} (Å).	I_{obs}.	h k l.	d_{calc} (Å).	d_{obs} (Å).
TF....	0 0 1	7,84	7,86	tf.....	4 0 $\bar{2}$	1,965	1,965
m.....	2 0 0	4,29	4,29	f......	2 2 2	1,943	1,943
TF....	1 1 $\bar{1}$	4,07	4,07	f......	3 1 $\bar{3}$	1,905	1,905
F.....	2 0 $\bar{1}$	3,93	3,91	tf.....	0 2 3	1,890	1,890
F.....	2 0 1	3,61	3,61	m.....	2 0 $\bar{4}$	1,854	1,855
TF....	1 1 $\bar{2}$	3,07	3,07	m.....	4 0 2	1,807	1,807
m.....	1 1 2	2,91	2,91	m.....	2 2 $\bar{3}$	1,777	1,776
m.....	0 2 0	2,735	2,734	m.....	1 3 $\bar{1}$	1,747	1,747
f......	0 0 3	2,613	2,615	f......	{ 4 2 0	1,688	} 1,688
tf.....	0 2 1	2,582	2,578		{ 2 2 3	1,685	}
F.....	3 1 0	2,534	2,534	F.....	{ 5 1 0	1,637	} 1,637
f......	3 1 $\bar{1}$	2,476	2,477		{ 1 3 $\bar{2}$	1,636	}
m.....	1 1 $\bar{3}$	2,328	2,329	f......	1 3 2	1,611	1,611
f......	2 2 0	2,306	2,303	m.....	{ 4 2 $\bar{2}$	1,596	} 1,595
m.....	2 2 $\bar{1}$	2,245	2,245		{ 0 2 4	1,593	}
f......	1 1 3	2,223	2,223	F.....	0 0 5	1,568	1,568
f......	2 2 1	2,181	2,181	F.....	{ 3 3 0	1,537	} 1,535
f......	4 0 0	2,144	2,143		{ 2 2 $\bar{4}$	1,535	}
tf.....	2 2 $\bar{2}$	2,036	2,037	f......	3 3 $\bar{1}$	1,524	1,523
tf.....	4 0 1	2,018	2,016	f......	4 2 2	1,508	1,507

Le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre noire microcristalline. En dépit de nombreux essais, certains réalisés à température plus élevée, aucun monocristal n'a pu être obtenu.

Les résultats de l'analyse chimique de ce composé sont réunis dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU II.

Cr_4O %.		Cr %.		NH_4 %.	
Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
76,30	76,82	51,60	51,66	4,9	5,96

Le diagramme de poudre type Debye-Scherrer (tableau I) a été obtenu à l'aide d'une anticathode de chrome. Il diffère totalement de ceux des deux variétés de $NH_4Fe(CrO_4)_2$ [5], mais il présente une très grande analogie avec celui de $KCr(CrO_4)_2$. Cette analogie nous a permis d'attribuer les indices aux raies du diagramme de poudre de $NH_4Cr(CrO_4)_2$.

Les paramètres dans le système monoclinique (groupe d'espace C_2/m) ont pour valeur : $a = 8{,}62$; $b = 5{,}470$; $c = 7{,}88$; $\beta = 95^{o},7$. La densité mesurée suivant la méthode de la poussée d'Archimède est égale à 2,72 ; elle est en bon accord avec la densité calculée pour deux motifs par maille : 2,71.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

(1) L. SUCHOW, I. FANKUCHEN et R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1678.
(2) K. A. WILHELMI, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 1965.
(3) K. A. WILHELMI, *Arkiv Kemi*, 26, n° 13, 1966, p. 141.
(4) K. A. WILHELMI, *Arkiv Kemi*, 26, n° 12, 1966, p. 131.
(5) BONNIN et LECERF, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1137.

(*Laboratoire de Chimie minérale et de Métallurgie de l'I. N. S. A. de Rennes,* B. P. n° 14 A, 35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouveaux fluorozirconates de métaux de transition.* Note (*) de MM. Marcel Poulain et Jacques Lucas, présentée par M. Georges Chaudron.

Les fluorozirconates $M^{II}ZrF_6$ ont été préparés et identifiés pour $M^{II} = Mg$, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Ils cristallisent dans le système cubique, type ReO_3, mais avec une maille double $a \simeq 8$ Å, la répartition des ions Zr^{4+} et M^{2+} étant ordonnée. Quand $M^{2+} = Cr^{2+}$ et Cu^{2+}, la maille subit une déformation quadratique due à l'effet Jahn Teller. L'évolution du paramètre de maille en fonction de la structure électronique est conforme aux prévisions de la théorie du champ cristallin.

Depuis Marignac, de nombreux fluorozirconates hydratés de métaux de transition sont connus [1], en particulier les hexafluorozirconates. Récemment, Fischer a décrit la structure de $CuZrF_6$, 4 H_2O [2]. La coordinence de Zr y est de 6 alors qu'elle est généralement plus élevée dans les hexafluorozirconates alcalins.

Hoppe et coll. [3] ont également signalé les composés $BaZrF_6$, $SrZrF_6$, $CaZrF_6$ et $MgZrF_6$. La structure de $CaZrF_6$ dérive du type ReO_3, de même que $CaHfF_6$ préparé par M. Salzer [4].

Nous avons préparé les fluorozirconates anhydres $MZrF_6$, pour M = Mg, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn par réaction directe entre ZrF_4 et le difluorure correspondant :


$$MF_2 + ZrF_4 \rightarrow MZrF_6.$$

Dans le cas de $M^{2+} = Fe^{2+}$, nous avons utilisé la réaction


$$FeF_3 + 3/4\,ZrF_4 + 1/4\,Zr \rightarrow FeZrF_6.$$

Les mélanges calculés sont broyés en boîte sèche, puis introduits dans un tube de nickel, sous atmosphère d'argon. Le tube scellé est porté à 850°C pendant une journée. Le fluorure ZrF_4 anhydre est un produit « Ugine-Kuhlmann ». Pour préparer $CuZrF_6$, nous avons opéré à 800°C en tube scellé de platine, placé lui-même dans un tube scellé de nickel. Les réactions réalisées directement en tube de nickel conduisent, en effet, à des produits impurs dus à l'attaque des parois du tube par les fluorures. Les composés sont isolés, soit après trempe à l'air, soit après refroidissement lent.

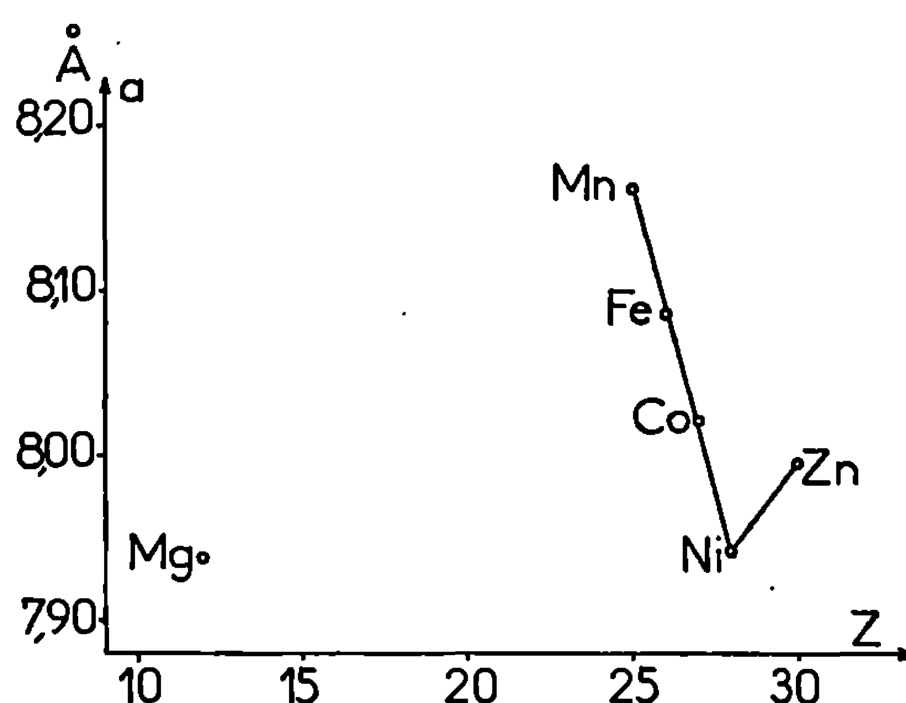
Ces fluorozirconates sont légèrement hygroscopiques, sauf pour $M^{2+} = Mg$ et Ca et doivent être manipulés en atmosphère sèche. La teneur en fluor est vérifiée par pyrohydrolyse.

Les spectres Debye-Scherrer de tous ces composés s'indexent dans le système cubique sauf pour $M^{II} = Cr^{2+}$ et Cu^{2+}. Le tableau I représente les valeurs des paramètres de maille a et des densités. Les densités expérimentales sont, dans tous les cas, légèrement supérieures à la valeur

TABLEAU I.

		a.	d_{calc}.	d_{exp}.
$MgZrF_6$......	Blanc	$7,938 \pm 0,002$	3,047	3,12
$CaZrF_6$......	»	$8,468 \pm 0,002$	2,683	2,76
$MnZrF_6$......	»	$8,162 \pm 0,003$	3,177	3,20
$FeZrF_6$......	»	$8,086 \pm 0,003$	3,279	3,24
$CoZrF_6$......	Rose	$8,021 \pm 0,003$	3,399	3,50
$NiZrF_6$......	Vert	$7,942 \pm 0,003$	3,499	3,56
$ZnZrF_6$......	Blanc	$7,995 \pm 0,005$	3,516	3,58

attendue pour $Z = 4$, ceci est vraisemblablement dû à la présence de traces de hafnium dans ZrF_4 de départ. Les valeurs sont toutefois compatibles avec la présence de quatre motifs $MZrF_6$ par maille.



Les valeurs de a et de Z nous conduisent à attribuer à ces composés une structure type ReO_3, en bon accord avec le fait que les rayons ioniques de Zr^{4+} et de M^{2+} sont peu différents : la valeur du rayon ionique de Zr^{4+}, coordinné octaédriquement par des O^{2-} ou F^- est en effet voisine de 0,72 Å ([5]). Il existe néanmoins un ordre entre les cations, ce qui amène à doubler le paramètre de maille. Une distribution désordonnée des cations dans une structure ReO_3 nous conduirait en effet à une valeur de a d'environ 4 Å. L'étude structurale, actuellement en cours, doit nous permettre de vérifier cette hypothèse.

Dans le cas de $CrZrF_6$ et de $CuZrF_6$, la maille cubique subit une déformation attribuable à l'effet Jahn Teller. Les octaèdres MF_6 subissant une distorsion locale pour les strutures électroniques d^4 (Cr^{2+}) et d^9 (Cu^{2+}). Ce phénomène se traduit en particulier par le dédoublement très net des raies $h00$ et l'apparition de nouvelles raies, toutes indexables dans le système quadratique. L'affinement des paramètres effectué sur ordinateur « I. B. M. » 1620 conduit aux valeurs indiquées sur le tableau II.

La figure représente la variation du paramètre de maille des composés cubiques $MZrF_6$ en fonction du numéro atomique de l'élément divalent.

TABLEAU II.

		a.	c.
$CrZrF_6$..............	Vert	8,24	8,03
$CuZrF_6$..............	Rouge brique	7,94	7,78

On constate une contraction régulière de la maille de Mn^{2+} d^5 à Ni^{2+} d^8, puis une augmentation pour Zn^{2+} d^{10}. Ce phénomène est en bon accord avec l'évolution, dans la série 3 *d*, de l'énergie de stabilisation par le champ cristallin qui passe par un maximum pour la structure atomique d^8 et conduit à une valeur du rayon ionique r_i Ni^{2+} très voisine de $r_i Mg^{2+}$. Ce phénomène très général a notamment été observé dans le groupe des pérovskites fluorées $AgMF_3$ (M = métal de transition divalent), par J. Portier (6). L'étude spectroscopique des fluorozirconates $CoZrF_6$ et $NiZrF_6$ est actuellement en cours pour accéder aux paramètres de champ cristallin et fera l'objet d'une prochaine communication.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

(1) MARIGNAC, *Ann. Chim. Phys.*, 60, 1860, p. 257.
(2) J. FISCHER, A. DE CIAN et R. WEISS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2646.
(3) R. HOPPE, K. BLINNE et W. LIEBE, *International Conference on Coordination Chemistry*, Thanet Press Margate, London, avril 1959, p. 132.
(4) M. SALZER et C. KELLER, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 29, 1967, p. 2930.
(5) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925-946.
(6) J. PORTIER, A. TRESSAUD et J. L. DUPIN, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 216.

*(Laboratoire de Chimie minérale D,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'un nitrure ternaire associant le lithium à un métal de la colonne II A* : LiBaN, *et de la phase oxynitrure correspondante* (LiBaN, $y\mathrm{Li_2O}$). Note (*) de MM. **Jean-François Brice** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par réaction entre les deux nitrures binaires de lithium et de baryum, ainsi que par nitruration directe sous atmosphère d'azote de l'alliage métallique lithium-baryum, nous avons pu obtenir une nouvelle phase ternaire de formule LiBaN, à caractère essentiellement ionique. Ce nitrure réagit avec l'oxyde de lithium pour conduire à une phase oxynitrure de composition variable (LiBaN, $y\mathrm{Li_2O}$), de structure cubique.

L'étude de la série des nitrures ternaires de formule LiMeN (Me = Be, Mg, Ca, Sr) [(1) à (4)] associant le lithium à un métal de la colonne II A et celle des nitrures ternaires contenant du baryum [(5), (6), (7)] nous a conduits à associer lithium et baryum en un composé de formule LiBaN.

Ce nitrure a pu être préparé par deux voies différentes :

— la réaction entre les deux nitrures binaires pour un mélange où $x = 1$ (x = rapport atomique Li/Ba), dans une nacelle en molybdène, sous atmosphère d'azote pur provenant de la décomposition de l'azoture de sodium, conduit à la formation d'une phase nouvelle possédant un spectre de diffraction propre. Notons que, lors du chauffage de tels mélanges, on observe une légère prise d'azote correspondant à la nitruration de l'excès de baryum métal subsistant dans le nitrure binaire de départ. Déterminé par analyse radiocristallographique, le seuil de réaction se situe à une température voisine de 250°C. Vers 600°C, la réaction est rapide, totale en quelques heures;

— la nitruration directe de l'alliage métallique lithium-baryum nous a aussi conduits à la formation de la même phase ternaire. Pour un alliage préparé sous atmosphère d'argon à la température de 500-550°C, de composition $x = 1$, le seuil de nitruration se situe à 150°C. Comme dans le cas de l'alliage lithium-strontium (4), la nitruration s'opère en deux temps : première prise d'azote à 180-200°C pendant une dizaine d'heures suivie d'une montée en température jusqu'au voisinage de 600°C, où un chauffage de quelques heures permet d'obtenir le nitrure LiBaN. La formule de ce composé est vérifiée par dosage de l'azote, qui, après hydrolyse ménagée, se retrouve quantitativement sous forme ammoniacale, ce qui confirme le caractère essentiellement ionique de LiBaN. Le lithium est dosé par spectrophotométrie de flamme.

LiBaN, composé de couleur noire, s'hydrolyse vivement au contact de la vapeur d'eau atmosphérique. Une étude radiocristallographique en montage Seeman-Bohlin (Cu, K_α) ne montre aucune variation des distances inter-réticulaires en fonction de la composition du mélange initial. Le tableau I rassemble les résultats concernant celles-ci.

TABLEAU I.

N°.	d_{mes} (Å).	I.	h k l.	d_{calc} (Å).
1	3,326	FF	1 0 2	3,323
2	2,947	F	2 0 0	2,943
3	2,013	FF	0 0 4	2,0125
4	1,765	f	3 0 2	1,764
5	1,726	m	1 1 4	1,731
6	1,662	f	2 0 4	1,661
7	1,307	f	1 0 6	1,308
8	1,280	f	3 2 2	1,280

Ce diagramme de diffraction a pu être indexé dans le système hexagonal : $a = 6{,}79_7$ Å; $c = 8{,}05_0$ Å. La densité calculée pour cette maille (avec Z = 5) est de 4,08 g/cm^3; la densité mesurée est de 4,03 g/cm^3.

L'apparition d'un deuxième système de raies de diffraction, lors de certains essais de préparation de LiBaN sous atmosphère d'azote impur, nous a conduits à entreprendre l'étude du système LiBaN-Li_2O, parallèlement au cas de LiSrN-Li_2O ([4]).

TABLEAU II.

(LiBaN, 0,2 Li_2O), a = 5,90 Å.

N°.	d_{mes} (Å).	I.	h k l.	d_{calc} (Å).
1	3,405	FF	1 1 1	3,406
2	2,947	FF	2 0 0	2,950
3	2,083	F	2 2 0	2,086
4	1,777	F	3 1 1	1,779
5	1,701	m	2 2 2	1,703
6	1,476	f	4 0 0	1,475
7	1,356	m	3 3 1	1,354
8	1,319	m	4 2 0	1,319

A 300°C déjà, l'oxyde de lithium se dissout dans le nitrure ternaire. Cette dissolution entraîne la formation d'une phase oxynitrure rouge-brune bien cristallisée aux températures de préparation de l'ordre de 600°C. Cette phase présente un diagramme de diffraction révélant une structure cubique, de type antifluorine, dont le paramètre est fonction de la quantité d'oxyde dissoute : à 615°C, le paramètre est de 5,90 Å, la composition voisine de (LiBaN, 0,2 Li_2O). Cette structure cubique est signalée pour un seul nitrure ternaire de cette série : LiMgN ([2]).

La phase oxynitrure peut être considérée comme dérivant de la phase nitrure ternaire par substitution simultanée d'anions d'oxygène dans les sites anioniques d'azote et d'ions lithium dans les sites occupés normalement par des ions baryum. Si ce remplacement n'affecte que très peu le sous-réseau anionique, il n'en est pas de même pour le sous-réseau

cationique, étant donné le grand écart de dimensions entre les deux cations. L'accroissement de symétrie cristalline observé dans le passage du nitrure LiBaN à l'oxynitrure peut alors s'interpréter par comparaison avec LiMg N : le réseau cubique de LiMgN subit une distorsion lors du remplacement Mg-Ba à cause de la grosse taille de l'ion baryum, mais ce phénomène est corrigé dans l'oxynitrure par la substitution Ba-Li qui ramène la taille moyenne des cations vers la valeur optimale rencontrée avec le magnésium.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) J. F. Brice, J. P. Motte et R. Streiff, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 910.
(2) R. Juza et F. Hund, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 257, 1948, p. 1.
(3) J. Aubry, M. Fromont et R. Streiff, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1785.
(4) J. F. Brice, J. P. Motte et J. Aubry, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1658.
(5) J. Goubeau et W. Anselment, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 310, 1961, p. 248.
(6) F. K. Patterson et R. Ward, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1312.
(7) J. Gaude, *Thèse de doctorat de 3e cycle*, Faculté de Rennes, série B, no d'ordre 59, no série 40.

*(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide,
Service de Chimie minérale,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
1, rue Grandville, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phases* $TlCrO_2$ *et* $TlFeO_2$. Note (*) de MM. **Marcel Ganne** et **Michel Tournoux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un nouveau composé $TlCrO_2$ a été préparé par action de l'oxyde Cr_2O_3 sur le carbonate de thallium. L'étude sur monocristal a montré que $TlCrO_2$ cristallise dans le système orthorhombique : $a = 17,23 \pm 0,04$ Å, $b = 5,82 \pm 0,02$ Å, $c = 5,09 \pm 0,02$ Å; $z = 8$. $TlCrO_2$ subit une transformation réversible à 610°. $TlFeO_2$ présente lui aussi un point de transition, il se situe à 750°. Les variétés de basses températures de $TlFeO_2$ et $TlCrO_2$ ne sont pas isotypes.

A notre connaissance, aucune donnée cristallographique concernant $TlCrO_2$ n'a été publiée. $TlCrO_2$ s'obtient par chauffage à 500°C pendant 24 h sous courant d'azote de mélanges de carbonate de thallium et d'oxyde Cr_2O_3 en proportions stœchiométriques. La montée en température doit être lente afin d'éviter la formation de thallium métallique. $TlCrO_2$ est un produit noir peu sensible à l'hydrolyse. L'analyse thermique différentielle montre que $TlCrO_2$ subit une transformation réversible à 610 ± 5°C. La variété basse température $TlCrO_2\alpha$ a fait l'objet d'une étude sur monocristal. $TlCrO_2$ cristallise dans le système orthorhombique. Ses paramètres sont :

$$a = 17,23 \pm 0,04 \text{ Å},$$
$$b = 5,82 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$c = 5,09 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

La densité mesurée $d = 7,25$ correspond à huit motifs $TlCrO_2$ par maille élémentaire ($d_{th} = 7,52$). Le spectre Debye-Scherrer a été indexé. Il n'existe aucune relation d'isotypie entre $TlCrO_2\alpha$ et $TlFeO_2\alpha$ (tableau). La grande différence des facteurs de diffusion du thallium et du chrome ne nous a pas permis d'établir avec certitude le groupe d'espace.

Le ferrite de thallium a fait l'objet de plusieurs travaux antérieurs. Kapitanczyk a signalé l'existence de plusieurs ferrites de thallium préparés par voie humide et sur lesquels il n'a fait aucune étude cristallographique ([1]). Gessner a publié le spectre Debye-Scherrer d'une phase $TlFeO_2$ obtenue par réaction du nitrate de thallium sur $NaFeO_2\beta$ en milieu fondu ([2]). Sabrowsky a proposé pour $TlFeO_2$ une maille monoclinique ([3]). Aucun de ces auteurs n'a mis en évidence la transformation allotropique réversible que subit $TlFeO_2$ à 750 ± 5°. Leurs travaux ont porté sur la variété basse température. Nous avons préparé $TlFeO_2\alpha$ en utilisant une méthode analogue à celle décrite pour $TlCrO_2\alpha$. Une étude sur monocristal montre que $TlFeO_2\alpha$ cristallise dans le système hexagonal

$$a = 5,496 \pm 0,005 \text{ Å}$$
$$c = 14,50 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad z = 6.$$

TABLEAU.

TlFeO₂.			TlCrO₂.		
h k i l.	d_{mes}.	I.	*h k l.*	d_{mes}.	I.
0 0 0 3	4,80	f	4 0 0	4,30	tf
0 1 $\bar{1}$ 1	4,49	m	1 1 1	3,65	m
0 1 $\bar{1}$ 4	2,88	TF	1 1 2	3,48	tf
1 1 $\bar{2}$ 0	2,74	TF	4 0 1	3,34	m
0 1 $\bar{1}$ 5	2,476	m	3 1 1	3,18	diff
1 1 $\bar{2}$ 3	6,388	mF	5 1 6	2,97	diff
0 2 $\bar{2}$ 1	2,348	f	0 2 0	2,90	f
0 2 $\bar{2}$ 4	1,988	F	6 0 0	2,86	TF
0 1 $\bar{1}$ 7	1,898	tf	2 2 0	2,75	m
0 2 $\bar{2}$ 5	1,838	f	0 0 2 } 1 0 2 }	2,51	m
1 2 $\bar{3}$ 1	1,786	m			
0 1 $\bar{1}$ 8	1,695	F	4 2 0	2,403	diff
0 0 0 9	1,614	TF	1 1 2	2,300	diff
0 3 $\bar{3}$ 0	1,588	mF	8 0 0	2,136	m
1 2 $\bar{3}$ 5	1,524	f	5 0 2 } 6 2 0 }	2,042	F
0 3 $\bar{3}$ 3	1,510	tf	8 1 0	2,007	m
0 2 $\bar{2}$ 8	1,440	mF	0 2 0	1,945	fm
1 1 $\bar{2}$ 9	1,390	f	1 2 2	1,901	m
2 2 $\bar{4}$ 0	1,375	mF	7 2 0	1,878	ttf
1 2 $\bar{3}$ 7	1,359	tf	3 0 3	1,842	ttf
0 3 $\bar{3}$ 6	1,327	diff	6 1 2	1,809	mF
1 2 $\bar{3}$ 8	1,277	mF	1 3 1	1,793	mF
0 2 $\bar{2}$ 10	1,239	mF	7 2 1	1,760	fm
0 0 0 12	1,209	f	8 2 0	1,730	fm
1 3 $\bar{4}$ 5	1,201	f	7 1 2	1,695	diff
0 3 $\bar{3}$ 9	1,131	mF	8 0 2	1,650	f
1 1 $\bar{2}$ 12	1,107	mF	3 3 0	1,620	F

Ces résultats confirment ceux que vient de publier Sabrowsky en rectifiant ses premiers travaux (4). La matrice de passage de la maille monoclinique à la maille hexagonale est celle que nous avions donnée pour passer de la maille monoclinique proposée pour Tl_2O par cet auteur à la maille hexagonale multiple de la maille rhomboédrique (5).

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) K. Kapitanczyk et V. Glabiszowna, *Roczniki Chem.*, 25, 1951, p. 4 A.

(2) W. Gessner, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 360, 1960, p. 247.

(3) H. Sabrowsky, *Naturwiss.*, 57, 1970, p. 244.

(4) H. Sabrowsky, *Naturwiss.*, 57, 1970, p. 355.

(5) M. Tournoux, R. Marchand et M. Bouchama, *Comptes rendus*, 270, série C, 1969, p. 1007.

(*Laboratoire de Chimie minérale B,*
Faculté des Sciences,
38, *boulevard Michelet,* 44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de la chaleur sur quelques alcanesulfonates de manganèse.* Note (*) de MM. François Charbonnier et Jean Gauthier, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation des sels de manganèse de quelques acides alcanemono- et disulfoniques. Tous sont *nouveaux*. Par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle, à l'air et sous atmosphère inerte, on a étudié leur déshydratation et la décomposition des sels anhydres, qui conduit à des résidus identifiés par leur diagramme de diffraction X. Le mécanisme de la décomposition des alcanesulfonates de manganèse apparaît comme plus complexe que celui des carboxylates.

Cette étude prolonge un travail antérieur consacré aux sulfonates aliphatiques de cuivre et ayant fait l'objet d'une Note précédente ([1]). La préparation des acides a déjà été décrite [([2]), ([3])]; les sels de manganèse ont été préparés comme les sels de cuivre [([1]), ([3])].

Les hydrates, assez bien cristallisés, sont rose pâle; les sels anhydres sont blancs. Le pourcentage en eau a été déterminé par séchage à l'étuve jusqu'à poids constant. Le métal a été dosé par volumétrie (méthode complexométrique) et le soufre par gravimétrie après minéralisation. On a employé une thermobalance « Adamel-Chevenard » à enregistrement graphique, avec 200 mg de produit et un microanalyseur thermique différentiel « BDL », couplé avec un enregistreur XY « Luxytrace » (1 à 2 mg de matière). Les diagrammes de poudre ont été obtenus à l'aide d'un générateur « Philips » PW 1030 (tube alimenté sous 35 kV, 28 mA, raie K_α du cuivre).

TABLEAU.

Sels.	Hydrates de départ ($n H_2O$).	Début de la déshydratation. (°C).	Hydrates inférieurs ($n' H_2O$) et domaine de stabilité. (°C)	Domaines de stabilité des sels anhydres.
Méthanesulfonate	2	124	Aucun	161–462
Éthanesulfonate	4	62	2 : 76–85	125–395
Propanesulfonate-1	2	50	Aucun	105–236
Butanesulfonate-1	2	63	1 : 103–112	140–262
Pentanesulfonate-1	2	73	1 : 81–98	152–260
Méthanedisulfonate	2	120	Aucun	172–332
Éthanedisulfonate-1.2	2	145	»	210–405
Propanedisulfonate-1.3	4	95	2 : 138–168	200–345
Butanedisulfonate-1.4	4	110	Aucun	159–352
Pentanedisulfonate-1.5	5	34	2 : 50–110	151–362

A. Étude de la déshydratation et de la décomposition. — L'eau de cristallisation part en une ou deux fois, selon les sels. Les résultats sont groupés dans le tableau. Les valeurs sont celles d'expériences réalisées à l'air, sous pression atmosphérique, avec une vitesse de chauffe de 4°C/mn.

A partir de ce tableau, on peut faire les remarques suivantes :

1° Le nombre de molécules d'eau d'hydratation est pair dans tous les cas sauf un. Parmi les disulfonates, il semble qu'avec l'allongement de la chaîne hydrocarbonée, on obtienne des sels de plus en plus riches en eau.

2° L'eau est moins solidement fixée chez les monosulfonates que chez les disulfonates en général.

3° Soumis au *même traitement thermique*, le propanedisulfonate-1.3 et le butanedisulfonate-1.4, tous deux tétrahydratés, ne perdent pas leur eau suivant le même processus (*fig.* 1).

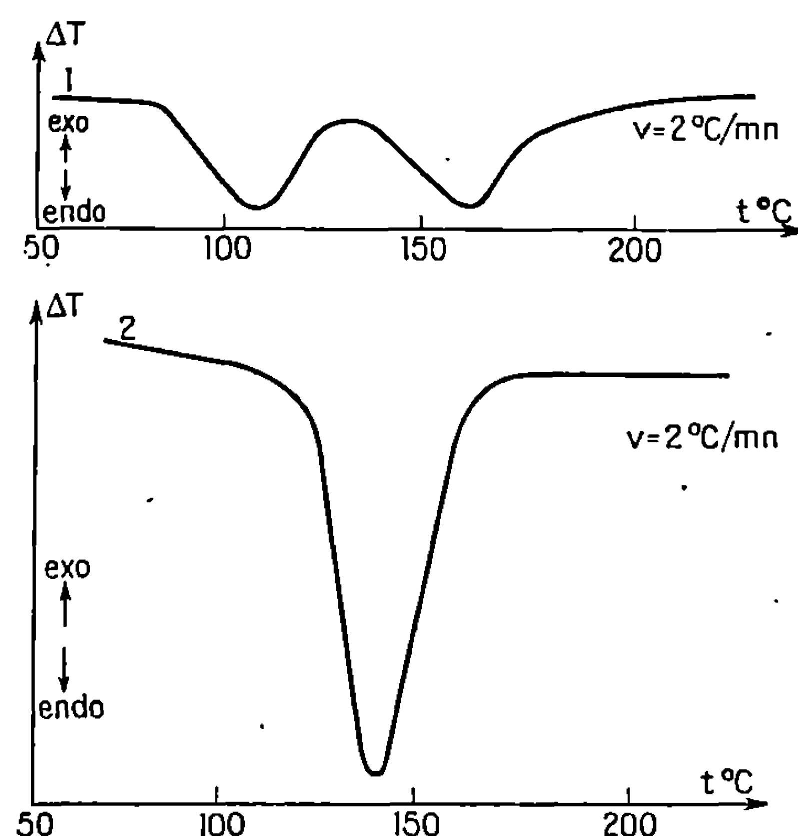


Fig. 1.

1 : $Mn[SO_3(CH_2)_3SO_3], 4 H_2O$; 2 : $Mn[SO_3(CH_2)_4SO_3], 4 H_2O$.

4° Les hydrates intermédiaires ont des domaines de stabilité suffisamment larges pour que l'on puisse les obtenir à partir des hydrates supérieurs soumis à un chauffage contrôlé.

5° Les monosulfonates dihydratés donnent les monohydrates quand la chaîne hydrocarbonée s'allonge.

6° Les limites en température des domaines de stabilité thermique des sels anhydres ont été obtenues à partir d'expériences où des masses identiques des divers sels étaient soumises à un *même traitement thermique.*

Tous les sels présentent un domaine important de stabilité; on notera l'extraordinaire résistance du méthanesulfonate. Sous atmosphère inerte, le début de la décomposition est toujours retardé de 20 à 30°C

Les sels de manganèse sont caractérisés par la régularité et la netteté avec lesquelles se traduisent les phénomènes de déshydratation et de décomposition sur les thermogrammes; en analyse thermique différentielle, à l'air sous pression atmosphérique, la pyrolyse est exothermique (un seul pic), et sous atmosphère inerte, elle est endothermique (un seul pic également) (*fig.* 2).

B. ÉTUDE DES RÉSIDUS DE PYROLYSE. — *a.* A l'air, sous pression atmosphérique, on obtient des résidus en poudre homogène, blancs ou bis; ils sont constitués d'un mélange de sulfure MnS, de sulfate $MnSO_4$ et en quantité moindre d'oxyde salin Mn_3O_4. La quantité de sulfure est d'autant plus importante que le sel se décompose rapidement. Si la pyrolyse est faite sous balayage d'air et si le résidu est abandonné dans le four de la thermo-

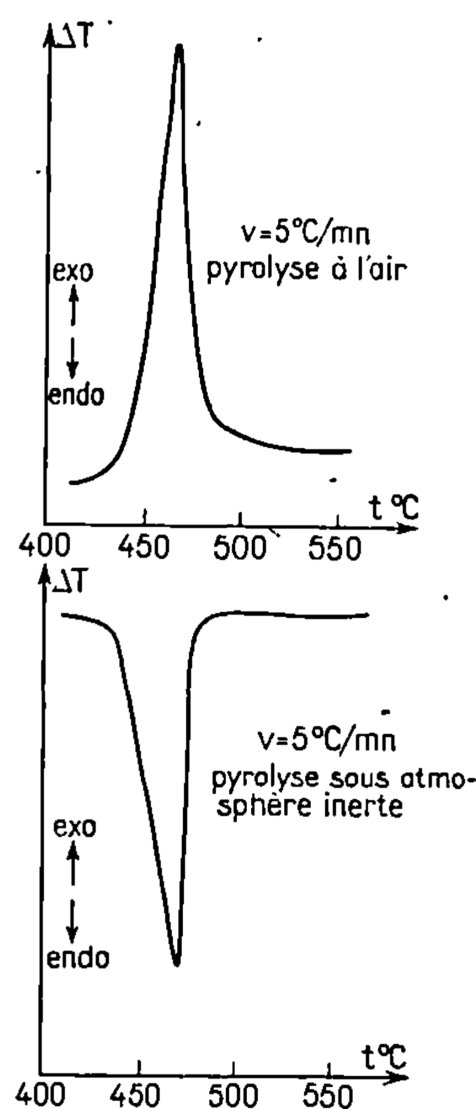


Fig. 2. — $Mn[SO_3(CH_2)_2SO_3]$.

balance pour refroidissement lent, on observe dans tous les cas une disparition complète du sulfure. Le sulfate résiduel, formé par oxydation du sulfure, ne serait pas un produit direct de la pyrolyse.

b. Sous atmosphère inerte, on obtient en effet des résidus de *sulfure seul* (avec des particules charbonneuses pour les sels à longue chaîne). Si l'on met au contact de l'air le résidu très chaud, on observe une vive incandescence, parfois une inflammation, accompagnées d'un fort dégagement d'anhydride sulfureux. L'analyse montre alors la présence de sulfate.

L'examen aux rayons X d'un résidu refroidi lentement à l'abri de l'air montre une phase bien cristallisée de *sulfure α-MnS*; on n'a jamais identifié de manganèse métallique.

La pyrolyse des alcanesulfonates de manganèse conduit à des résidus de *sulfure*. Le sulfate qui se forme à l'air est produit secondaire d'oxydation. La formation de sulfure, avec établissement de liaisons soufre-métal n'existant pas dans le composé de départ implique une destruction complète de l'édifice cristallin, avec « craquage » de l'anion organique. Comme le

sulfate n'est pas un produit direct de la pyrolyse et que les produits volatils ne contiennent pas de sulfones, mais surtout des mercaptans (3), la pyrolyse des sulfonates de manganèse n'est pas comparable à celle des carboxylates correspondants dont le mécanisme est plus simple et mieux connu (réaction de *Piria*).

(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) F. CHARBONNIER et J. GAUTHIER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1596.

(2) Mme J. GAZET, F. CHARBONNIER et J. GAUTHIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3111.

(3) F. CHARBONNIER, *Thèse*, Lyon (1970).

(*Laboratoire de Synthèse minérale,*
U. E. R. de Chimie-Biochimie,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne,
Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Nature de la transformation* $\gamma \rightarrow \beta$ *du sulfate de calcium*. Note (*) de MM. Michel Soustelle, Jean-Jacques Gardet et Bernard Guilhot, présentée par M. Georges Champetier.

La variation, avec la pression de vapeur d'eau de la température de la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ du sulfate de calcium, montre qu'il s'agit d'une précipitation de sulfate de calcium anhydre. La variation de volume de la phase solide interdit une réhydratation ultérieure du composé anhydre.

L'enregistrement, sous atmosphère normale, de la courbe d'analyse thermique différentielle ascendante du sulfate de calcium dihydraté met notamment en évidence un pic exothermique situé entre 300 et 400°C [(1), (2), (3)]. Les différents auteurs l'attribuent à une monotropie due au passage de la forme hexagonale γ à la forme orthorhombique β. Faivre et Chaudron (4) suggèrent cependant une corrélation entre le changement de phase et le départ des dernières traces d'eau contenues dans la phase γ. L'irréversibilité de la transformation est admise, mais l'intensité de son effet thermique est très variable selon les auteurs : une explication à ces divergences a d'ailleurs été proposée (5).

Nous avons étudié par analyse thermique différentielle l'influence de la pression sur la température de transformation; en atmosphère d'argon pur, il n'y a aucun effet notable dans le domaine exploré (de 5 à 55 Torr); au contraire, en atmosphère de vapeur d'eau pure, une augmentation de la pression conduit, dans ce même domaine, à un accroissement important de la température de transition (*fig.* 1) ; on vérifie, de plus, que la courbe obtenue donne une droite dans le système de coordonnées $\mathrm{Log}\,P_{H_2O}$, $1/T$.

Argon et vapeur d'eau ne produisant pas le même effet, il faut donc exclure une monotropie simple, du type (6) :



$$\langle CaSO_4 \rangle_\gamma \rightarrow \langle CaSO_4 \rangle_\beta.$$

L'influence de la pression de vapeur d'eau indique clairement que ce constituant intervient en propre et il est donc préférable de représenter la transformation par l'équation



$$\langle\langle CaSO_4 \rangle\rangle_\gamma + \langle\langle H_2O \rangle\rangle_\gamma \rightarrow [H_2O] + \langle CaSO_4 \rangle_\beta.$$

Cette écriture traduit, conformément à ce que nous avons déjà établi (8), que la forme γ est une solution solide d'insertion d'eau dans le sulfate de calcium. De ce fait, la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ apparaît comme la précipitation d'une phase solide pure β à partir d'une solution solide γ (analogie avec la précipitation d'un sel à partir de sa solution aqueuse, quand l'eau disparaît par évaporation). L'hypothèse selon laquelle la précipitation a lieu pour une certaine composition critique de la solution se trouve vérifiée par l'existence d'une relation entre la pression de vapeur d'eau et la température de transformation. Le fait que la courbe $\mathrm{Log}\,P_{H_2O} = f(1/T)$ soit une droite implique que cette composition critique

est indépendante de la température. Par extrapolation, jusqu'à la température de transition, de courbes thermogravimétriques enregistrées sous P_{H_2O} donnée, nous avons pu chiffrer à 10^{-2} mole par mole de sulfate la teneur critique en eau de la forme γ.

Les courbes d'analyse thermique différentielle descendante (*fig.* 2) montrent que la transformation n'est pas immédiate; en effet, si l'échantillon n'est pas maintenu suffisamment longtemps à une température supérieure à celle de transition, on observe, à température linéairement décroissante, la présence d'un pic exothermique dû à l'enrichissement en eau de la solution γ non encore transformée. L'aire de ce pic varie en sens

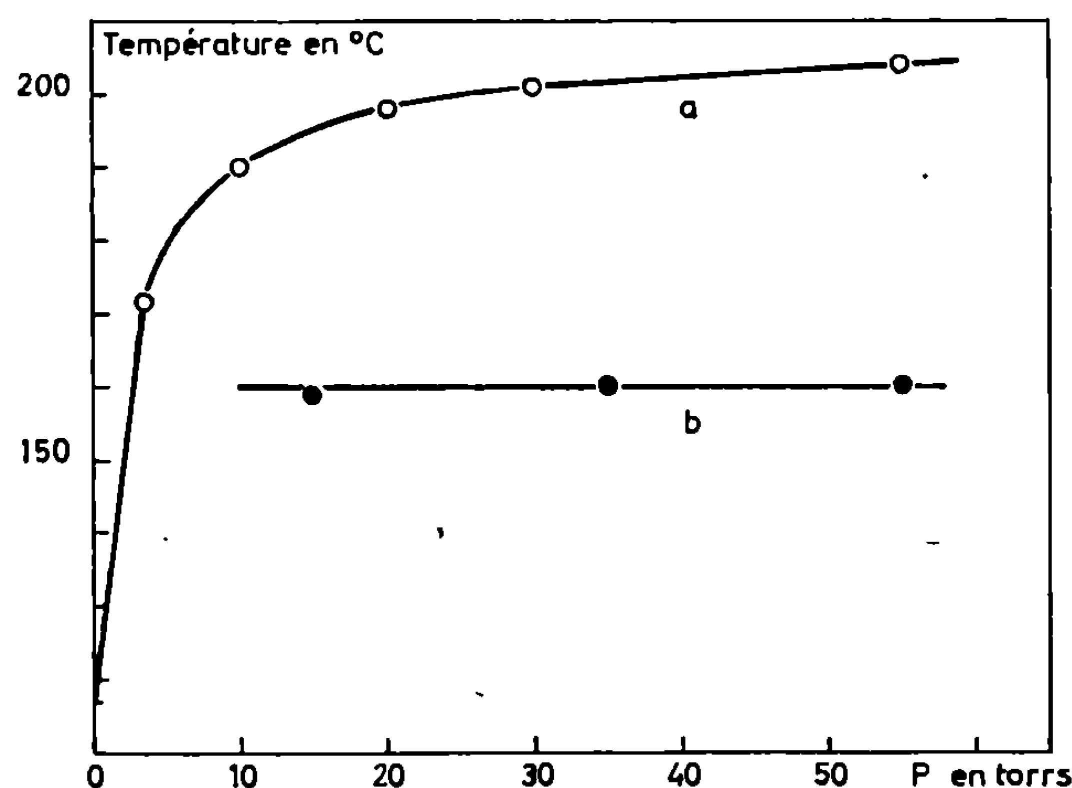


Fig. 1. — Variations de la température de début de transformation.
(*a*) en fonction de la pression de vapeur d'eau;
(*b*) en fonction de la pression d'argon.

inverse du temps de chauffage, pour s'annuler au bout d'un temps suffisamment long (*fig.* 2 *b*).

Aucun pic endothermique n'apparaissant en descente, on vérifie sur ces mêmes courbes que la précipitation est irréversible.

En nous référant à l'aire du pic correspondant à la déshydratation complète d'une masse connue de sulfate de calcium dihydraté, nous avons évalué à 13 kcal/mole le dégagement de chaleur mis en jeu lors de la précipitation. Cette exothermicité importante traduit sans doute la stabilisation de la phase γ par les molécules d'eau; des mesures radiocristallographiques ont permis de confirmer cette hypothèse.

A 300°C, sous atmosphère normale, nous avons obtenu pour valeur des paramètres de la phase orthorhombique β :

$$a = 6,293 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$b = 7,005 \pm 0,003 \text{ Å},$$
$$c = 7,005 \pm 0,003 \text{ Å}.$$

On remarque donc qu'à cette température, la symétrie est tétragonale.

Connaissant les variations avec la température des paramètres cristallins des deux formes, nous avons calculé qu'à 230°C, le volume d'un groupement formulaire $CaSO_4$ diminue de 14,0 $Å^3$ lors de la précipitation. Compte tenu des dimensions de la molécule d'eau, il est intéressant de noter que ce volume correspond à l'encombrement de 0,66 molécule d'eau. On retrouve ainsi la teneur maximale en eau de la solution γ, tout en démontrant l'impossibilité d'une réhydratation ultérieure de la phase β (configuration stérique incompatible avec l'introduction de molécules d'eau).

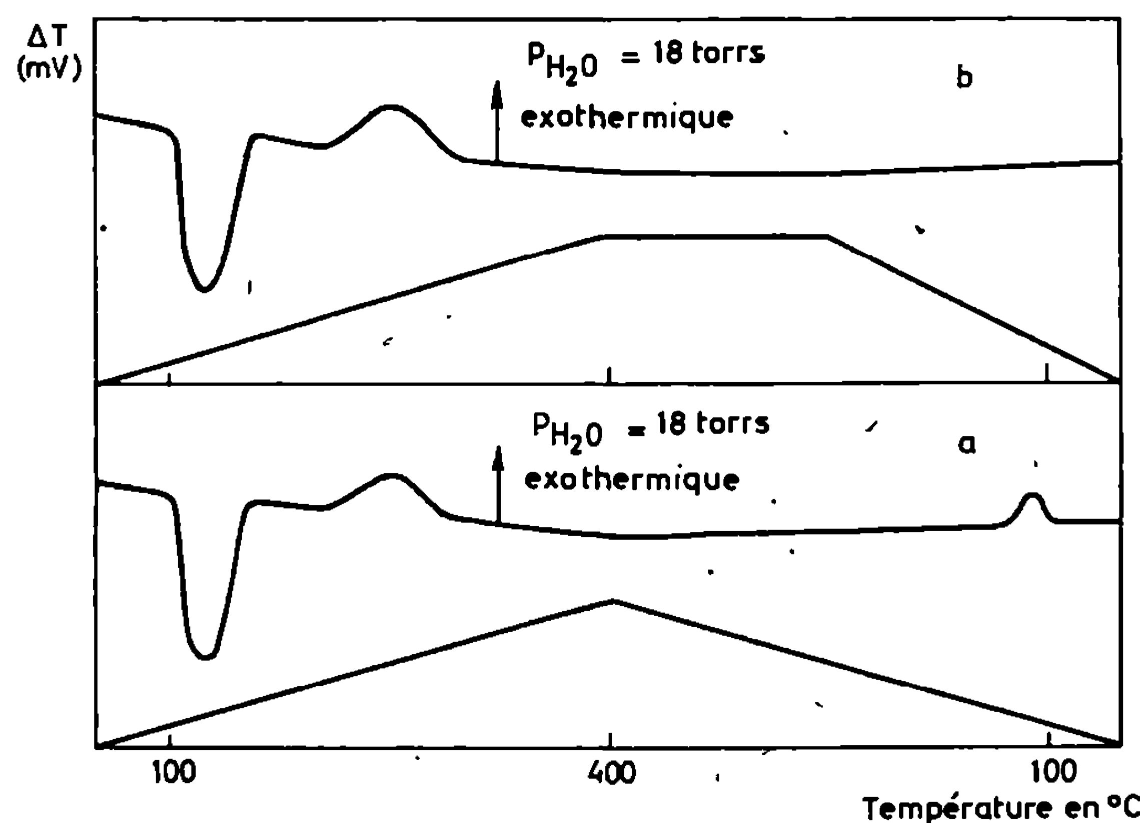


Fig. 2. — Thermogramme du sulfate de calcium dihydraté sous pression de vapeur d'eau par A. T. D.

(*a*) programme de température symétrique (vitesse : 200°C/h);
(*b*) programme avec affichage d'un palier à 400°C pendant 5 h.

En conclusion, l'étude de cette transformation γ → β confirme notre hypothèse selon laquelle la phase γ est une solution solide eau-sulfate de calcium. Le passage γ → β correspond à la précipitation d'une phase solide nouvelle pure par élimination de l'un des constituants de la solution. L'irréversibilité est due au caractère interstitiel de l'eau.

(*) Séance du 28 septembre 1970.
(¹) F. Wirsching, *Zem. Kalk Gips*, 19, n° 10, 1968, p. 487.
(²) D. A. Holdrige et E. C. Walker, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 66, n° 10, 1967, p. 485.
(³) P. Barriac, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Lyon, 1968.
(⁴) R. Faivre et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 29.
(⁵) H. Lehmann, *Tonid. Ztg. Keram. Rundsch.*, 91, n° 1, 1967, p. 6.
(⁶) Les symboles d'écriture des phases ont été précisés dans une Note antérieure (⁷).
(⁷) M. Soustelle, J. J. Gardet et B. Guilhot, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 212.
(⁸) J. J. Gardet, B. Guilhot et M. Soustelle, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*Laboratoire de Cinétique hétérogène,*
Département de Chimie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,*
42-*Saint-Étienne, Loire.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Insertion du sodium et du potassium dans quelques carbones durs.* Note (*) de MM. **Dominique Berger, Bernard Carton, Albert Hérold** et **André Métrot**, présentée par M. Maurice Letort.

L'étude radiocristallographique des produits obtenus par action des vapeurs saturantes de métaux alcalins sur certains carbones durs montre que le potassium forme des composés lamellaires du 1er stade; quant au sodium il est retenu à la fois par adsorption et insertion, la part de l'une et de l'autre dépendant de l'origine et de la température de traitement du carbone.

On a longtemps admis que les métaux alcalins ne s'inséraient pas dans les carbones non graphitisables. Nous avons nous-mêmes accepté cette hypothèse dans le cas du sodium qui est retenu par les carbones durs en proportion compatible avec leur porosité [(1), (2)]. Au contraire, la comparaison de cette porosité avec la masse de potassium sorbé à la saturation (3) nous a montré que celui-ci ne pouvait être fixé par simple adsorption : l'existence d'une réaction d'insertion a pu être mise en évidence par radiocristallographie dans le cas des carbones vitreux (4). Ces observations, en accord avec celles de Jenkins (5) et celles de Ruland (6) concernant les fibres de carbone nous ont amenés à une étude méthodique par radiocristallographie de la sorption du potassium et du sodium par les carbones durs.

Deux groupes d'échantillons ont été choisis : les cokes de saccharose du Groupe Français d'Étude des Carbones, et les deux carbones vitreux commercialisés par le Carbone Lorraine.

Potassium. — L'action du potassium liquide suivie d'une redistillation dans des conditions voisines de la saturation à 200°C conduit dans tous les cas à des produits pyrophoriques colorés de composition voisine de la formule KC_{10}. La couleur des composés passe du marron pour le carbone vitreux V 10 au jaune mordoré pour le coke de saccharose 2 500°C.

En admettant que la notion de stade garde sa signification dans les carbones durs, on peut interpréter les diffractogrammes des produits obtenus par analogie avec celui d'un composé graphite-potassium du premier stade (KC_8). Outre les massifs (10) et (11) du carbone, trois anneaux sont visibles que l'on peut attribuer à deux réflexions $00l$ (bandes symétriques de maximums 5,35 et 2,70 Å pour le coke de saccharose 2 500°C par exemple) et à un massif *hk* (bande asymétrique vers 4 Å). Les cokes recuits à basse température donnent des réflexions beaucoup plus floues et dans les diffractogrammes des produits la première réflexion $00l$ disparaît dans le pied de l'anneau *hk*.

Ces résultats nous permettent d'affirmer que le produit le plus riche obtenu lors de la réaction du potassium avec les carbones durs étudiés est un composé d'insertion du premier stade comme dans les carbones tendres (4).

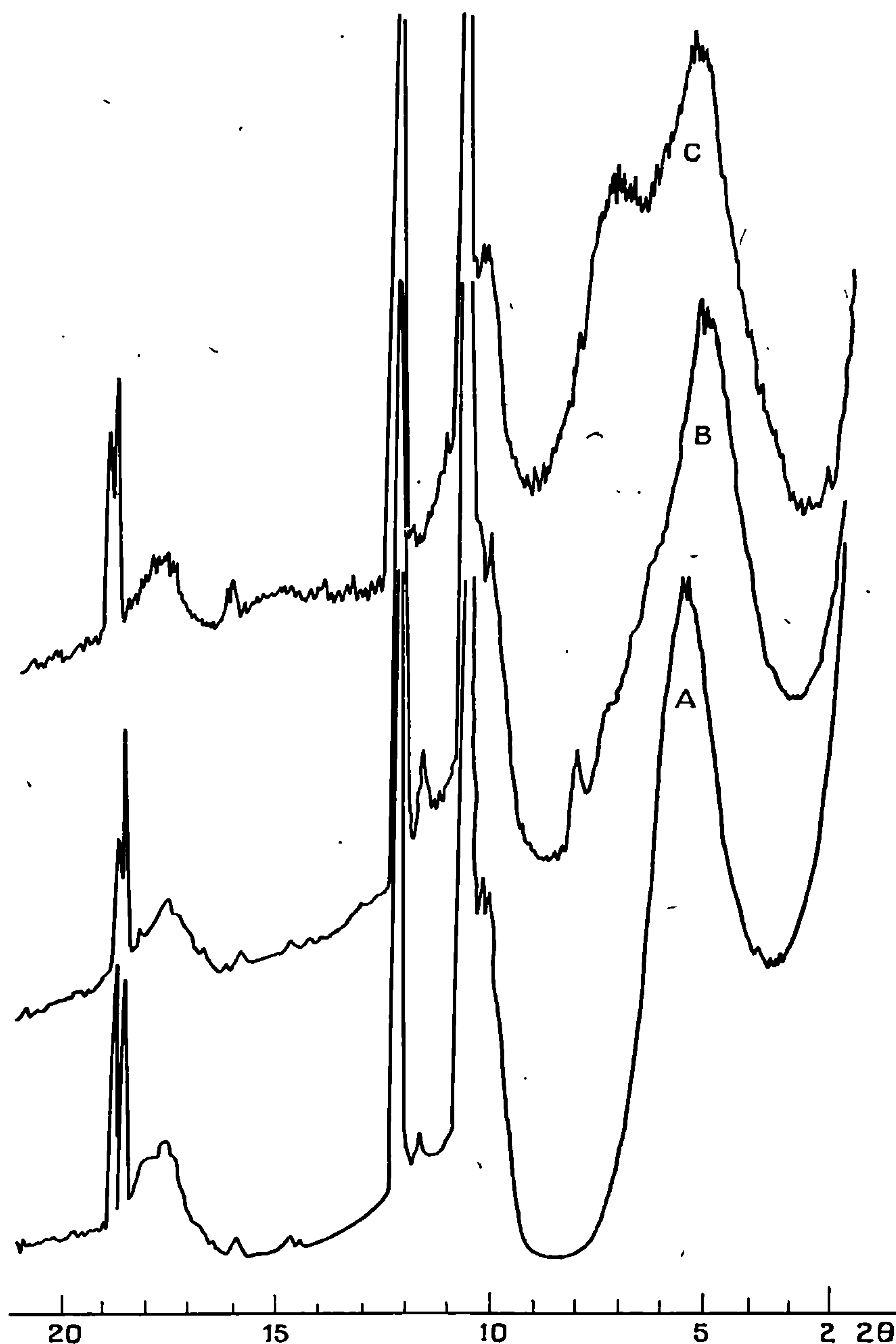


Fig. 1. — Diffractogramme du carbone vitreux V 10 (Mo K_α).
A : carbone initial; B : carbone traité au sodium; C : carbone traité au potassium.
(Les raies fines correspondent à la diffraction des fenêtres de béryllium.)

L'insertion du potassium ne saurait donc constituer un critère d'aptitude à la graphitisation.

Sodium. — L'action de la vapeur quasi saturante de sodium à 600°C sur les cokes durs conduit à des produits de composition voisine de NaC_{10}, généralement noirs, mais présentant parfois des irisations.

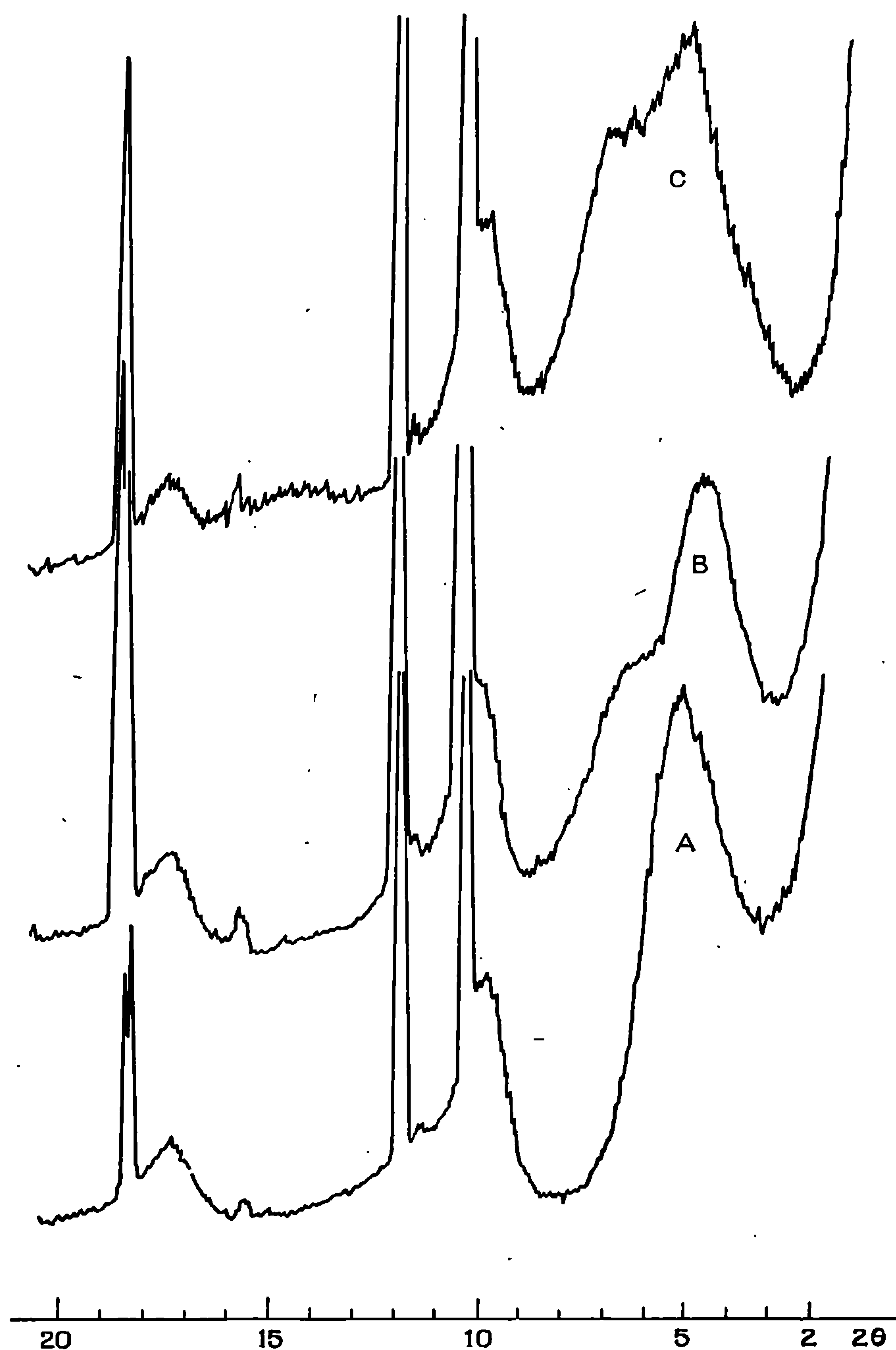


Fig. 2. — Diffractogramme du coke de saccharose 1000°C (Mo K_α).
A : carbone initial; B : carbone traité au sodium; C : carbone traité au potassium.
(Les raies fines correspondent à la diffraction des fenêtres de béryllium).

Les carbones vitreux étudiés se brisent au contact du sodium liquide, alors qu'ils résistent à la vapeur.

Le traitement au sodium des carbones recuits à haute température (carbone vitreux V 25 et coke de saccharose 2 000°C) ne modifie pas leur

diffractogramme. Par contre, ceux des carbones de plus basse température subissent des modifications comparables à celles déjà observées pour des carbones tendres. Si l'on accepte l'interprétation proposée pour ces derniers [(3), (7)], on peut conclure à l'existence d'un composé du quatrième stade pour le carbone vitreux V 10 et d'un composé du deuxième stade pour le coke de saccharose 1 000°C (d_{00l} = 4,0 et 4,3 Å respectivement).

Les carbones durs semblent donc présenter un comportement parallèle à celui des carbones tendres : l'insertion du sodium y est d'autant plus facile que la température de traitement (HTT) est plus basse. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Boehm et Pflugmacher (8) pour des noirs de carbone.

Nous étudions actuellement les produits non saturés en métal alcalin, préparés sous des pressions relatives plus faibles.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) A. MÉTROT et A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 883-886.
(2) A. MÉTROT et A. HÉROLD, *J. Chim. Phys.*, n° spécial, 1969, p. 71-79.
(3) B. CARTON et A. HÉROLD, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(4) B. CARTON et A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 792.
(5) M. K. HALPIN et G. W. JENKINS, *Nature*, 218, n° 5145, 1969, p. 950.
(6) C. HERINCKX, R. PERRET et W. RULAND, *Nature*, 220, n° 5162, 1969, p. 63-64.
(7) M. C. ROBERT PICARD, M. OBERLIN et J. MERING, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1797.
(8) I. PFLUGMACHER et P. BOEHM, 3rd *Conference on Industrial Carbons and Graphite*, S. C. I., Londres, 14-17 avril 1970.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 26, Service de Chimie minérale appliquée, 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Composés de coordination* 1 : 1 *et* 1 : 2 *entre le di-ter-butylbéryllium, l'ammoniac et la monométhylamine.* Note (*) de M. **Jean Mounier**, présentée par M. Henri Normant.

Les diagrammes d'équilibre isothermes gaz-solide ont été établis expérimentalement à — 30, — 40 et — 50°C pour NH_3 et à — 20, — 40 et — 50°C pour $MeNH_2$. Dans les deux cas, les composés 1 : 1 et 1 : 2 sont mis en évidence. Les enthalpies de dissociation 1 : 2, 1 : 1 + base respectivement égales à — 9,3 et — 12,2 kcal/mole sont en accord avec la basicité des donneurs. La deuxième molécule de base est, elle aussi, fixée sur le béryllium.

L'action des bases de Lewis sur les dialcoylbérylliens a fait l'objet de plusieurs recherches [(1) à (4)]. Très généralement, il se forme un composé 1 : 1 entre donneur et accepteur. On a cependant établi l'existence de quelques composés 1 : 2 et en particulier celles de $(Me_3N)_2$ di-éthylbéryllium (5) $(Me_3P)_2$ di-phénylbéryllium et $(Me_2S)_2$ di-phénylbéryllium (6). Cette fixation de deux donneurs paraît cependant plus courante qu'il n'a semblé jusqu'à présent. Il a en effet été montré (7) qu'elle se produisait même entre l'éther et le di-ter-butylbéryllium quoique le fort encombrement du béryllium s'y traduise par une fusion non congruente à — 103,6°C du composé cristallisé.

On s'est donc proposé l'étude systématique de la fixation progressive de diverses bases sur un alcoylbéryllien témoin. Celui-ci est le di-ter-butylbéryllium déjà cité et normalement monomère (8). On sait qu'il donne des composés 1 : 1 non seulement avec l'éther mais aussi avec la tri et la di-éthylamine (9). On a donc commencé par étudier l'action de la monométhylamine et de l'ammoniac moins basiques que les précédentes.

Après des expériences préliminaires des diagrammes d'équilibre isothermes pression-composition ont été établis à relativement basse température puis exploités.

Expériences préliminaires. — Sous vide, à température ambiante, il y a réaction brutale des deux bases sur le béryllien, avec dégagement d'isobutane et de traces d'isobutène et fixation d'une partie des bases. A — 15°C l'action de l'ammoniac dilué dans l'azote conduit à un produit blanc, toujours avec dégagement d'isobutane. A — 20°C, la monométhylamine se fixe progressivement mais la pression croît sans qu'il y ait apparition de paliers sur le diagramme pression-composition. Il n'y a donc pas de phénomènes simples, ce qui a conduit à étudier l'action ménagée des bases à des températures inférieures.

Expériences de fixation progressive des bases. — Environ 4 mmoles de béryllium sont introduites dans un ballon de 100 ml préalablement mis sous 10^{-3} Torr et que l'on amène ensuite à la température choisie.

De petites quantités connues de gaz réactif sont ensuite introduites et les tensions d'équilibre sont lues après chaque introduction et stabilisation. Il faut de 12 à 48 h par point, c'est-à-dire environ un mois à un mois et demi par isotherme.

Dans les figures 1 et 2 sont reproduits les résultats à — 30, — 40 et — 50°C pour NH_3 et à — 40 et — 50°C pour $MeNH_2$. Conjointement

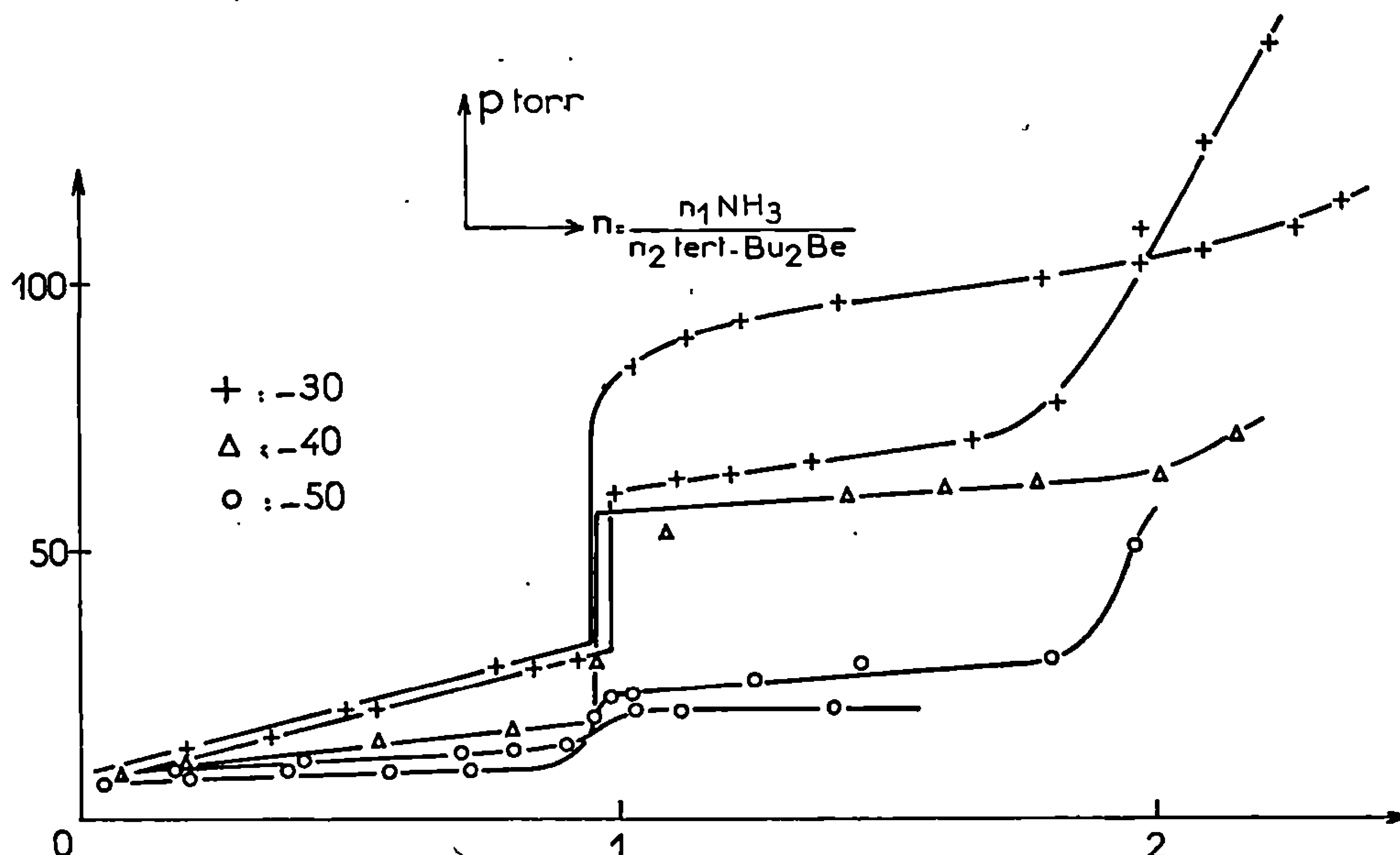
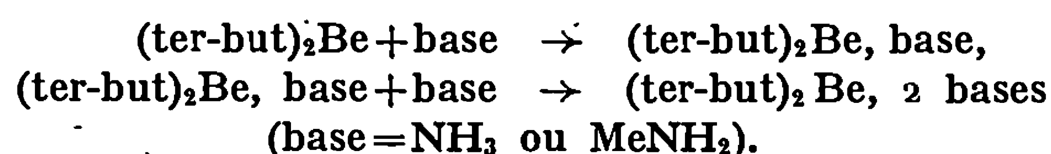


Fig. 1.

l'analyse chromatographique des gaz extraits en fin d'expérience à la température considérée a été faite. Il n'y est apparu que NH_3 ou $MeNH_2$ et quelquefois des traces d'isobutane. On peut donc en conclure qu'à ces températures la fixation des bases se fait sans réaction parasite.

Discussion et exploitation. — Sur les tracés isothermes apparaissent nettement, surtout à basse température un palier pour n compris entre 0 et 1 et un autre pour n compris entre 1 et 2 (n = moles de base/moles de béryllien). Il y a accroissement net de la pression d'équilibre au voisinage de $n = 1$ de même qu'au voisinage de $n = 2$. Les deux paliers sont donc caractéristiques des réactions,



$$(\text{ter-but})_2\text{Be} + \text{base} \rightarrow (\text{ter-but})_2\text{Be, base,}$$
$$(\text{ter-but})_2\text{Be, base} + \text{base} \rightarrow (\text{ter-but})_2\text{Be, 2 bases}$$
$$(\text{base} = NH_3 \text{ ou } MeNH_2).$$

Les tensions de dissociation sont plus élevées pour l'ammoniac que pour la monométhylamine aussi bien pour les composés 1 : 2 que pour les composés 1 : 1, ce qui est caractéristique d'une moins grande stabilité.

Si l'imprécision des mesures n'a pas permis le calcul des enthalpies de dissociation des composés 1 : 1 on a pu, par contre, calculer celles des

composés 1 : 2. Elles sont respectivement $\Delta H = -9,3$ kcal/mole pour NH_3 et — 12,3 kcal/mole pour $MeNH_2$ à comparer à celles des composés 1 : 1 du triméthylbore (— 13,75 pour NH_3 et — 17,64 pour $MeNH_2$).

Ainsi le di-ter-butylbéryllium donne un composé de coordination 1 : 1 avec l'ammoniac et la monométhylamine tout comme avec la di et la triméthylamine. Ces solides sont instables à température ordinaire.

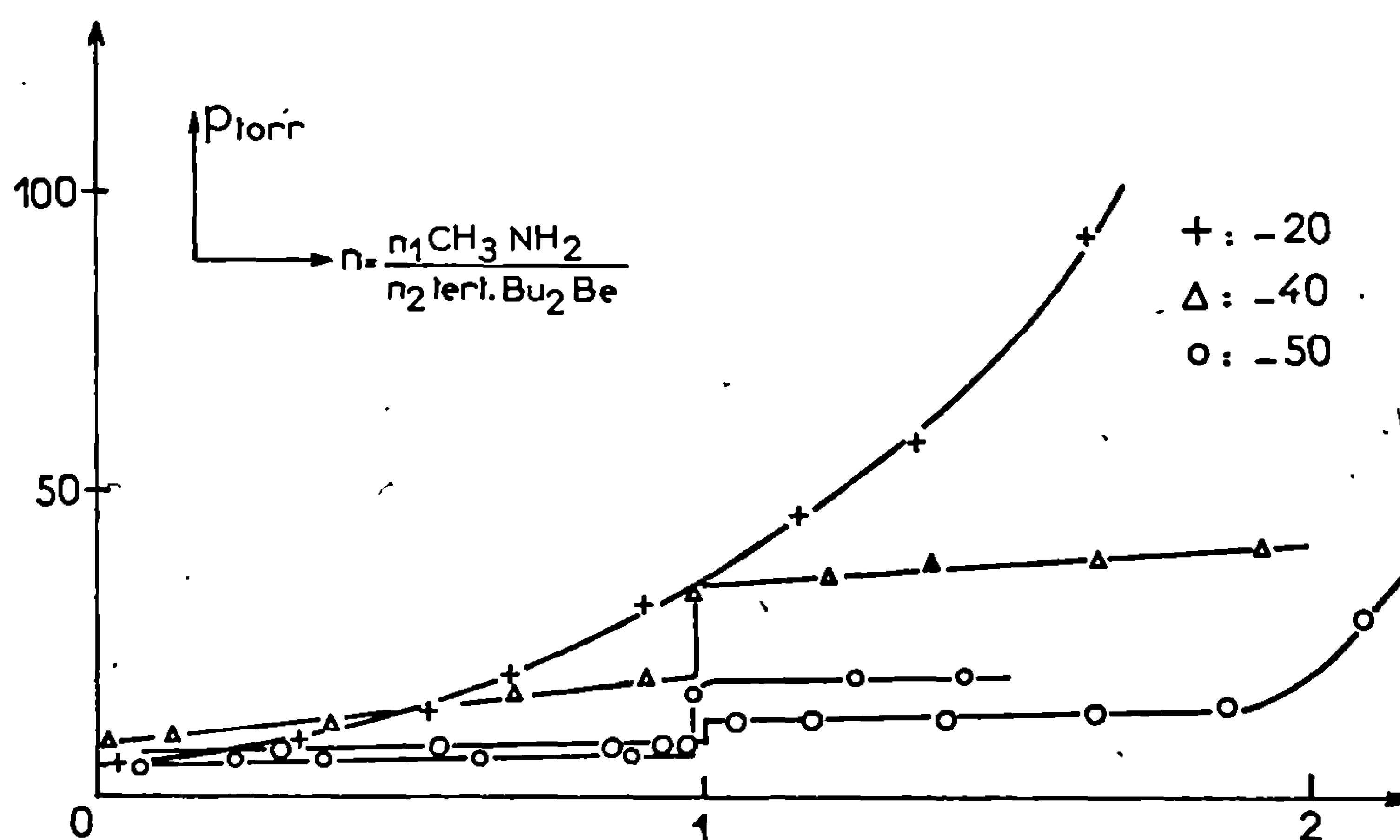


Fig. 2.

On a aussi mis en évidence les deux composés 1 : 2. Leurs stabilités croissantes, lorsqu'on passe de NH_3 à $MeNH_2$ laissent prévoir l'existence des mêmes composés avec Me_2NH et Me_3N. Plus généralement on doit s'attendre à un nombre beaucoup plus élevé qu'on ne pouvait le penser de composé 1 : 2 entre di-alcoylbérylliens et bases de Lewis.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

(1) G. E. Coates et N. D. Huck, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4501.
(2) G. E. Coates, N. D. Huck et F. Glockling, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4512.
(3) M. R. Fetters, *Can. J. Chem.*, 4, 1964, p. 861.
(4) H. Funk et R. Mastroff, *J. Prakt. Chem.*, (4), 22, 1963, p. 255.
(5) F. M. Peters, *J. organometal. Chem.*, 3, 1965, p. 334.
(6) G. E. Coates et M. Tranah, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, p. 236.
(7) J. Mounier, R. Lacroix et A. Potier, *J. organometal. Chem.*, 21, 1970, p. 9-19.
(8) G. E. Coates et F. Glockling, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2526.
(9) G. E. Coates, *Record Chem. Prog.*, 28, 1967, p. 1.

(*Laboratoire des Acides minéraux,*
Associé n° 79,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'oxydation à haute température du fer Armco cémenté en phase gazeuse par le silicium.* Note (*) de MM. **Sylvain Audisio**, **Gilbert Monnier** et **Michel Prost**, transmise par M. Marcel Prettre.

Aux températures supérieures à 600°C, l'oxydation du fer Armco et du fer Armco traité en surface par le silicium est étudiée par thermogravimétrie et radiocristallographie. Ces techniques permettent d'évaluer l'importance et les limites de la protection réalisée, ainsi que d'en proposer un mécanisme.

Les alliages fer-silicium sont connus pour leur résistance à l'oxydation à haute température [(1), (2), (3)]. Portevin et coll. (1) ont montré que pour ces alliages une teneur de 6 % en poids de silicium conduit à une protection maximale, alors que l'on n'observe plus d'amélioration notable pour des pourcentages supérieurs. Nous sommes parvenus, par le contrôle de la phase gazeuse : argon-chlorure de silicium IV en équilibre avec le silicium, à une température de 830°C, à former à la surface du fer Armco une couche de diffusion (siliciure Fe_3Si), épitaxique, adhérente, de faible porosité et de grande dureté (4). Nous nous proposons d'étudier l'interaction de telles surfaces métalliques avec une phase gazeuse (oxygène ou air) à des températures supérieures à 600°C. Cette oxydation est réalisée, soit à l'intérieur d'une thermobalance « Ugine-Eyraud » sous courant d'oxygène pur (débit : 12,5 l/h); soit dans un four « Adamel » à réglage automatique, type T 5 HT sous atmosphère statique d'air sec.

Les échantillons de fer Armco se présentent sous forme de plaquettes (15×15×1 mm) ou de fils (diamètre: 0,5 mm). Ils sont siliciés à l'aide du mélange : Argon 90 %, $SiCl_4$ 10 % en équilibre avec du silicium, débit 3 l/h à 830°C pendant 2 h.

Les oxydations sont effectuées à des températures comprises entre 600 et 1050°C; la durée des essais s'échelonne de 12 à 24 h avec l'oxygène pur, de 150 à 200 h avec l'air sec.

Les échantillons oxydés sont enrobés, polis mécaniquement, puis observés au microscope optique. La nature des phases formées est déterminée par diffraction X selon la méthode Debye-Scherrer (chambre circulaire de 360 mm de circonférence, rayonnement K_α du cobalt, $\lambda = 1{,}7889$ Å).

Résultats. — *Thermogravimétrie.* — Les courbes des figures 1, 2 et 3 représentent pour des oxydations isothermes, la variation de l'augmentation du carré de la masse (Δm^2) en fonction de la durée (t) de l'interaction surface métallique-oxygène, respectivement pour le fer Armco et pour le fer Armco silicié, et de l'interaction surface métallique-air pour le fer Armco silicié. Dans cette représentation nous obtenons des droites, ce qui correspond à une loi cinétique parabolique. L'interaction surface métallique siliciée-air à des températures de 800 et 900°C et pour des durées supérieures à 150 h, ne suit plus la loi parabolique mais une loi linéaire.

Des couches de siliciure, détachées du métal de base et soumises, dans l'oxygène pur, jusqu'à 950°C aux mêmes traitements que les échantillons siliciés n'accusent aucune variation de masse décelable.

2. *Microscopie optique. Radiocristallographie.* — L'observation au microscope optique d'un échantillon silicié oxydé nous indique que la couche d'oxydes est constituée de l'extérieur vers l'intérieur d'une couche claire de dureté supérieure à 1000.10[7] N/m², puis d'une couche de dureté voisine de

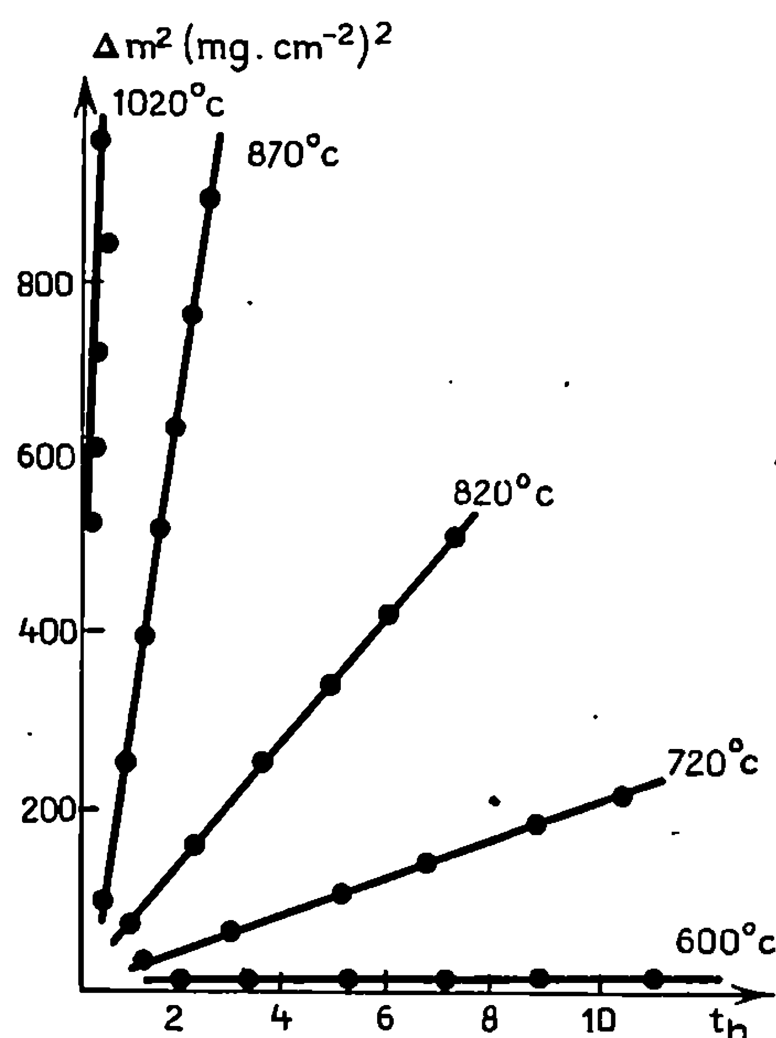


Fig. 1.

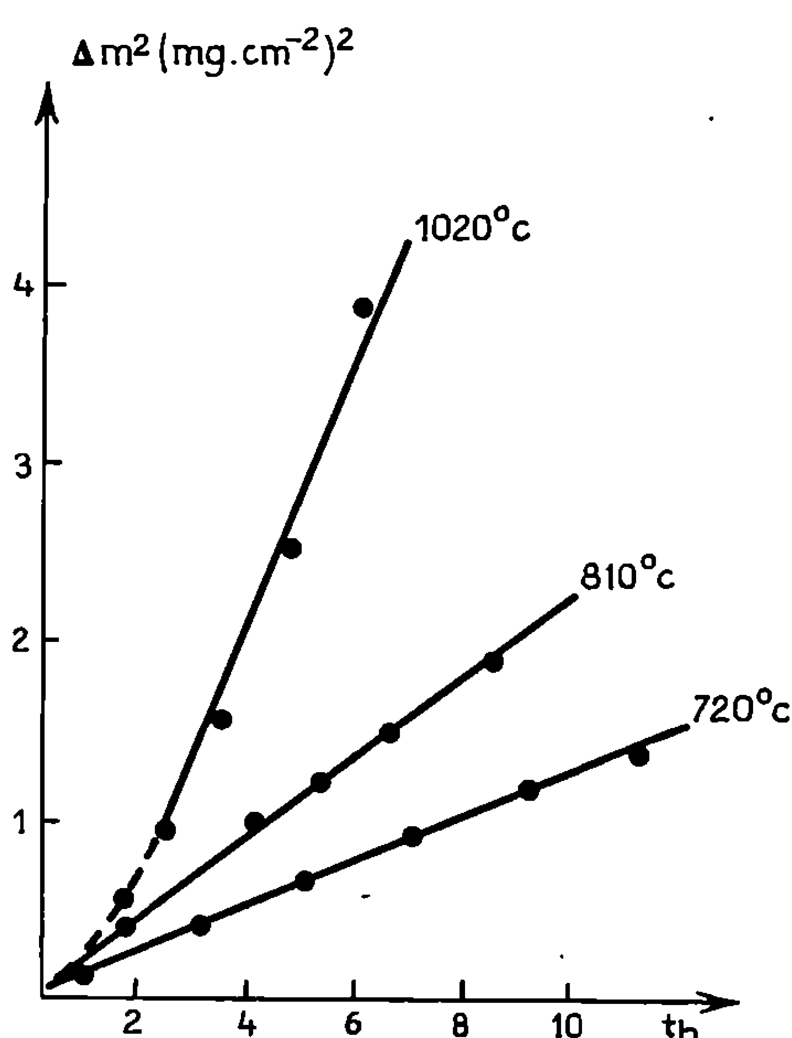


Fig. 2.

Fig. 1. — Interaction O_2-fer Armco.

Fig. 2. — Interaction O_2-fer Armco silicié.

600.10[7] N/m²; ces deux couches sont très friables; on note enfin une couche sombre, adhérente au métal de base, d'épaisseur constante.

L'indexation des diagrammes de diffraction X montre la présence à la surface de l'échantillon d'un mélange des oxydes Fe_2O_3 α rhomboédrique, Fe_3O_4 cubique type spinelle et du silicate Fe_2SiO_4 orthorhombique.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — 1. *Oxydation en régime parabolique.* — La forme parabolique des isothermes d'oxydation $\Delta m^2 = f(t)$ indique qu'un film protecteur recouvre la surface de l'échantillon et que le processus d'oxydation est régi par la diffusion à travers ce film des divers ions qui y participent. D'après les résultats sur l'oxydation du fer Armco de J. Benard et O. Coquelle ([5]), puis de J. Païdassi ([6]), lorsque la température est supérieure à 700°C, ce film se compose de trois couches d'oxydes : $Fe_2O_3\alpha$, Fe_3O_4, $Fe_{1-x}O$, présentes dès le début de la réaction. V. V. Ipatiev et G. M. Orlowa ([3]) oxydant des alliages fer-silicium (Si : 3 %) notent également la présence de couches successives dans le film d'oxydes : Fe_2O_3, Fe_3O_4,

$Fe_3O_4 + Fe_{1-x}O$, $Fe_{1-x}O + Fe_2SiO_4$. Dans les deux cas, ces couches se développent en conservant une épaisseur relative constante. J. Garber (7) étudiant la dureté des oxydes métalliques donne pour $Fe_2O_3\alpha$, Fe_3O_4, $Fe_{1-x}O$ respectivement les valeurs 1000, 500 et 300.10^7 N/m².

Ces remarques et nos observations microscopiques (film protecteur formé de couches successives de dureté différente) et radiocristallographiques permettent de proposer pour l'interaction surface métallique siliciée-oxygène (ou air) le mécanisme suivant :

1. la présence simultanée en surface d'atomes de fer et de silicium entraîne la formation du silicate de fer Fe_2SiO_4;

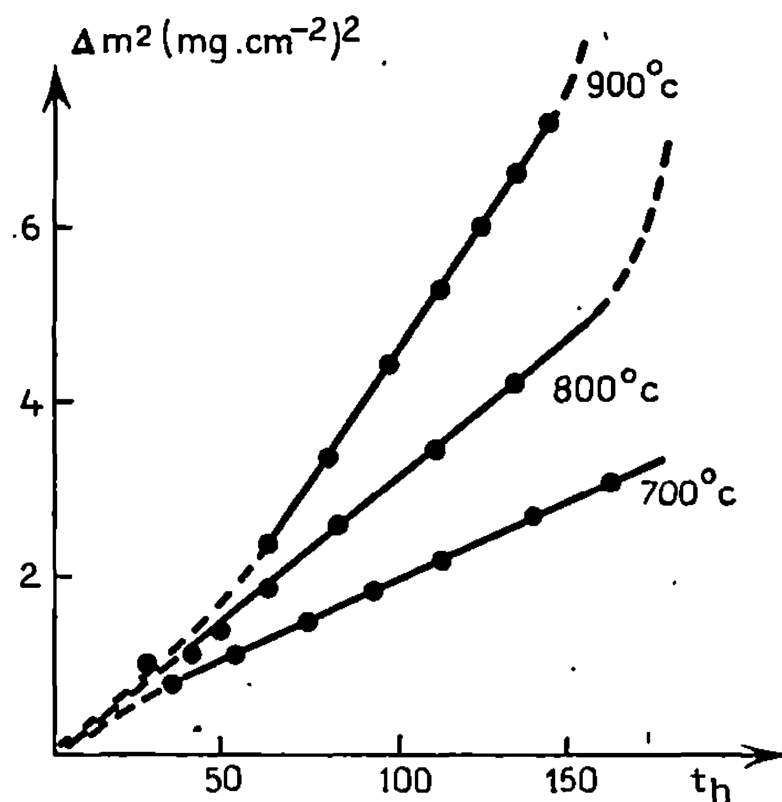


Fig. 3. — Interaction air-fer Armco silicié.

2. des ions Fe^{2+} traversent la couche de silicate pour donner successivement les oxydes Fe_3O_4 et Fe_2O_3.

Les couches observées dans le film protecteur sont alors de l'extérieur vers l'intérieur : $Fe_2O_3\alpha$, Fe_3O_4, Fe_2SiO_4.

On peut donc admettre que contrairement à ce qui se passe lors de l'oxydation du fer Armco, où le nombre important des lacunes du réseau de l'oxyde $Fe_{1-x}O$ favorise la diffusion des ions de fer Fe^{2+}, la protection des échantillons siliciés est assurée par une faible vitesse de diffusion des ions Fe^{2+} dans le réseau non lacunaire du silicate Fe_2SiO_4.

Les constantes de vitesse déterminées à partir des isothermes d'oxydation permettent de déduire les énergies d'activation expérimentales relatives à la réaction globale pour le fer Armco silicié (17,2 kcal/mole) et pour le fer Armco (43 kcal/mole). Cette dernière valeur est en assez bon accord avec celle de 40,5 kcal/mole trouvée par J. Paīdassi. Enfin notons que l'énergie d'activation de la réaction globale (échantillons siliciés) conserve la même valeur, que l'on opère en atmosphère statique d'air ou en atmosphère dyna-

mique d'oxygène pur : la cinétique globale d'oxydation reste lente et n'est influencée ni par la présence d'azote ni par le débit.

2. *Oxydation en régime linéaire.* — La loi cinétique linéaire constatée lors de l'oxydation à l'air d'échantillons siliciés à 800 et 900°C, pour des durées supérieures à 150 h, s'explique par l'appauvrissement progressif en silicium par diffusion intermétallique de la couche de siliciure (4). La teneur en silicium de la couche de diffusion devient inférieure à 5 % (limite de la résistance à l'oxydation). La diffusion des ions Fe^{2+} devient aisée : la résistance à l'oxydation n'est plus assurée.

(*) Séance du 17 août 1970.

(1) A. Portevin, E. Pretet et H. Jolivet, *Rev. Métal.*, 31, 1934, p. 101-115 et 186-236.
(2) R. Ward, *Trans. A. I. M. E.*, 162, 1945, p. 141-155.
(3) V. V. Ipatiev et G. M. Orlowa, *J. Prikl. Khim. U. R. S. S.*, 29, 1956, p. 811-818.
(4) S. Audisio, *Thèse*, Lyon, 1968.
(5) J. Benard et O. Coquelle, *Rev. Métal.*, 43, 1946, p. 113 et 44, 1947, p. 82.
(6) J. Païdassi, *L'Oxydation des Métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 2, 1964, p. 13-116.
(7) J. Garber, *J. I. S. I.*, 192, 1959, p. 153.

(Laboratoires de Chimie et Science des Matériaux et de Chimie industrielle et analytique, Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, 69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation acide de β-diols primaires-secondaires et bis-secondaires de formule brute* $C_6H_{14}O_2$. Note (*) de M. **Michel Mazet** et Mlle **Martine Brut**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la déshydratation en milieu acide de trois β-diols de formule brute $C_6H_{14}O_2$ montre que seul le terme possédant deux groupes méthyle sur le carbone médian se réarrange par migration de ces groupes méthyle.

Nous avons montré au cours de travaux antérieurs ([1]), que la déshydratation en milieu acide des β-diols biprimaires et disubstitués pouvait conduire à la détermination de la vitesse partielle de migration d'un groupe. Cette vitesse est en première approximation le produit de la tendance migratrice d'un substituant par un effet d'assistance de l'autre substituant. L'analyse des résultats est particulièrement simple parce qu'il n'y a, dans ces structures, que deux groupes variables. Il est donc intéressant de rechercher ce que devient la migration des groupes dans les β-diols lorsque l'un des carbones fonctionnels est porteur d'un substituant. Dans un premier temps, nous avons examiné le cas le plus simple : un seul groupe variable sur le carbone fonctionnel et un ou deux groupes méthyle sur le carbone médian (situé entre les deux carbones fonctionnels).

Dans le présent travail, nous montrons que la migration du groupe méthyle dans les β-diols n'a lieu que si le carbone médian porte deux groupes méthyle; dans le cas où ce carbone porte un hydrogène, les techniques employées ne permettent pas de déceler une migration du groupe méthyle.

Mode opératoire. — 30 g de diol sont portés à l'ébullition (107-108°C) pendant 2 à 3 h en présence de 400 cm³ d'acide sulfurique 7,2 N. Les produits obtenus sont éliminés au fur et à mesure de leur formation par distillation hétéroazéotropique et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

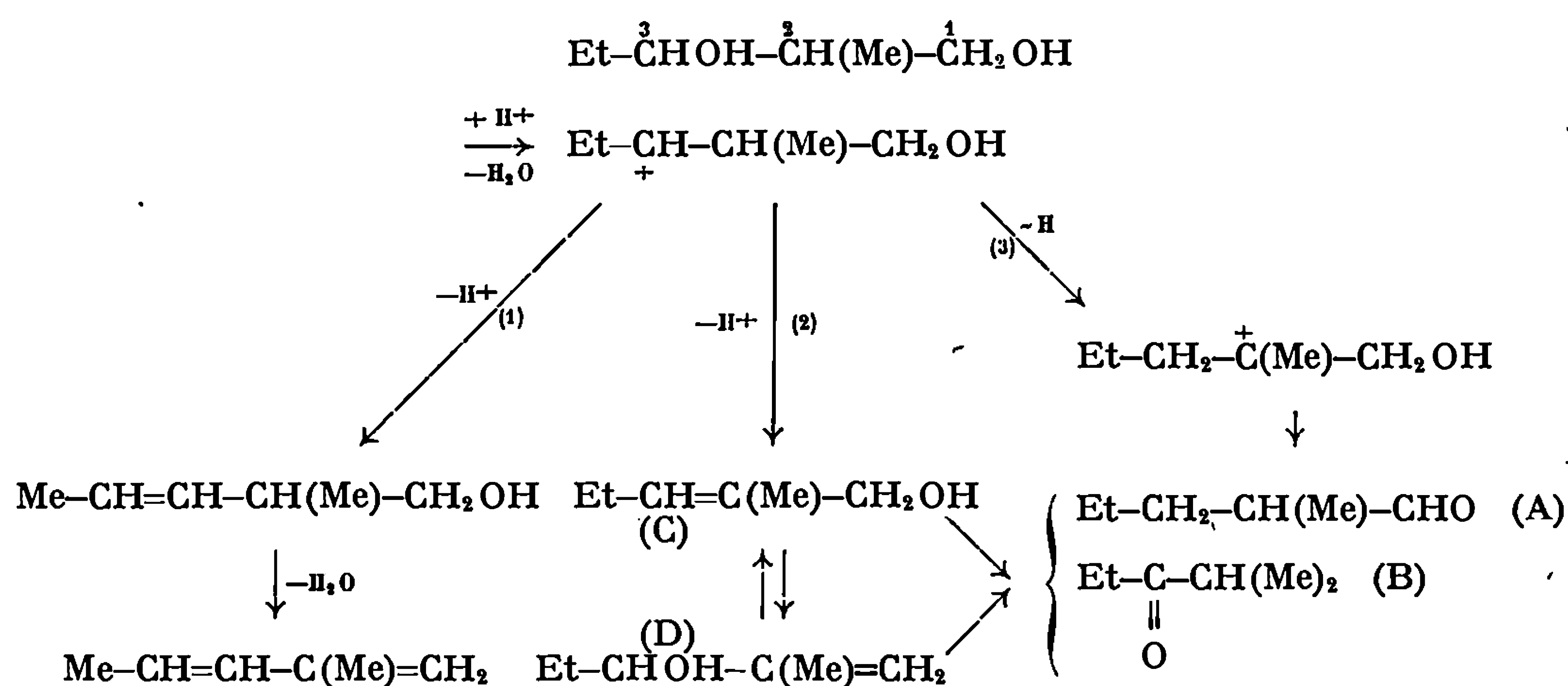
Méthyl-2 pentanediol-1.3 (produit commercial). — En 1905, ce β-diol a été déshydraté par Munk ([2]) (acide sulfurique à 20 % en tube scellé à 100°C) qui avait identifié l'éthylisopropylcétone et considéré que l'acétal le plus abondant était un dioxocanne.

Les composés obtenus et leurs rendements par rapport au diol initial sont les suivants :

— Méthyl-2 pentadiène-1.3 (5 %);

— Éthylisopropylcétone (8 %) (B);
— Méthyl-2 pentanal (13 %) (A);
— Méthyl-5 [5] diéthyl-2.6 dioxanne-1.3 (5 %), $É_{740}$ 161°C, n_D^{22} 1,4263;
— Méthyl-2 pentène-3 ol-1 (25 %) (C);
— Éthyl-4 [5] méthyl-5 (méthyl-1, butyl-)-2 dioxanne-1.3 (42 %), $É_{15}$ 93°C, n_D^{16} 1,4415.

La formation de ces composés peut s'interpréter par le schéma suivant ne comportant aucune migration de groupe méthyle :



A partir des produits (C) et (D), en milieu sulfurique, Green et Hickimbottom [3] ont obtenu 25 % de (A) et 75 % de (B). Pour le méthyl-2 pentanediol-1.3, on obtient 34 % de (A) (aldéhyde libre et engagé sous la forme de dioxanne-1.3) et 8 % de cétone (B). Ceci montre que la migration de l'hydrogène selon la voie (3) est trois fois plus grande que le départ du proton selon la voie (2).

Le méthyl-5 diéthyl-2.6 dioxanne-1.3 est obtenu par condensation du diol de départ sur le propanal, lui-même issu de la coupure de la molécule de diol entre les carbones 2 et 3.

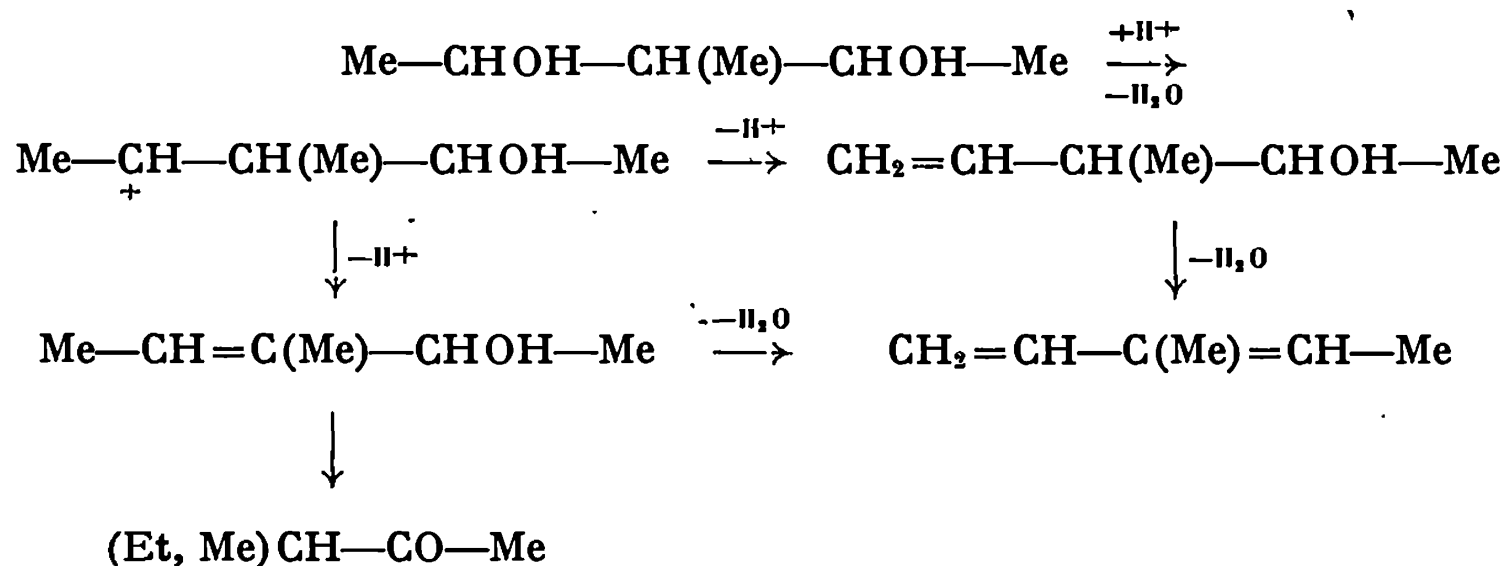
L'éthyl-4 méthyl-5 (méthyl-1 butyl-)-2 dioxanne-1.3 provient de la condensation du méthyl-2 pentanal sur le diol initial.

Méthyl-3 pentanediol-2.4 (produit commercial). — Ce produit n'a pas été déshydraté, à notre connaissance.

Les principaux composés obtenus et leurs rendements par rapport au diol sont les suivants :

— Méthyl-3 pentadiène-1.3 (28 %);
— Méthyl-3 pentanone-2 (34 %);
— Méthyl-3 pentène-4 ol-2 (27 %).

Leur formation peut s'interpréter selon le schéma ci-dessous, dans lequel aucune réaction ne comporte de migration de groupe méthyle :



Nous avons, en outre, identifié du butanol secondaire et de l'acétaldéhyde provenant d'une réaction de coupure (3 %) au niveau de l'hydroxyle secondaire.

Diméthyl-2.2 *butanediol*-1.3 obtenu par réaction de Reformatsky entre l'α-bromoisobutyrate d'éthyle et l'acétaldéhyde puis réduction du β-hydroxyester par $LiAlH_4$, F 6°C, $É_{20}$ 118°C. Ce β-diol a été déshydraté par Franke et Kohn en 1906 ([4]) en milieu sulfurique. Les composés obtenus sont deux oxydes de formule brute $C_6H_{12}O_2$ et $C_{12}H_{24}O_2$.

Les produits obtenus et leurs rendements par rapport au diol sont les suivants :

— Méthyl-2 butène-2 (5 %);

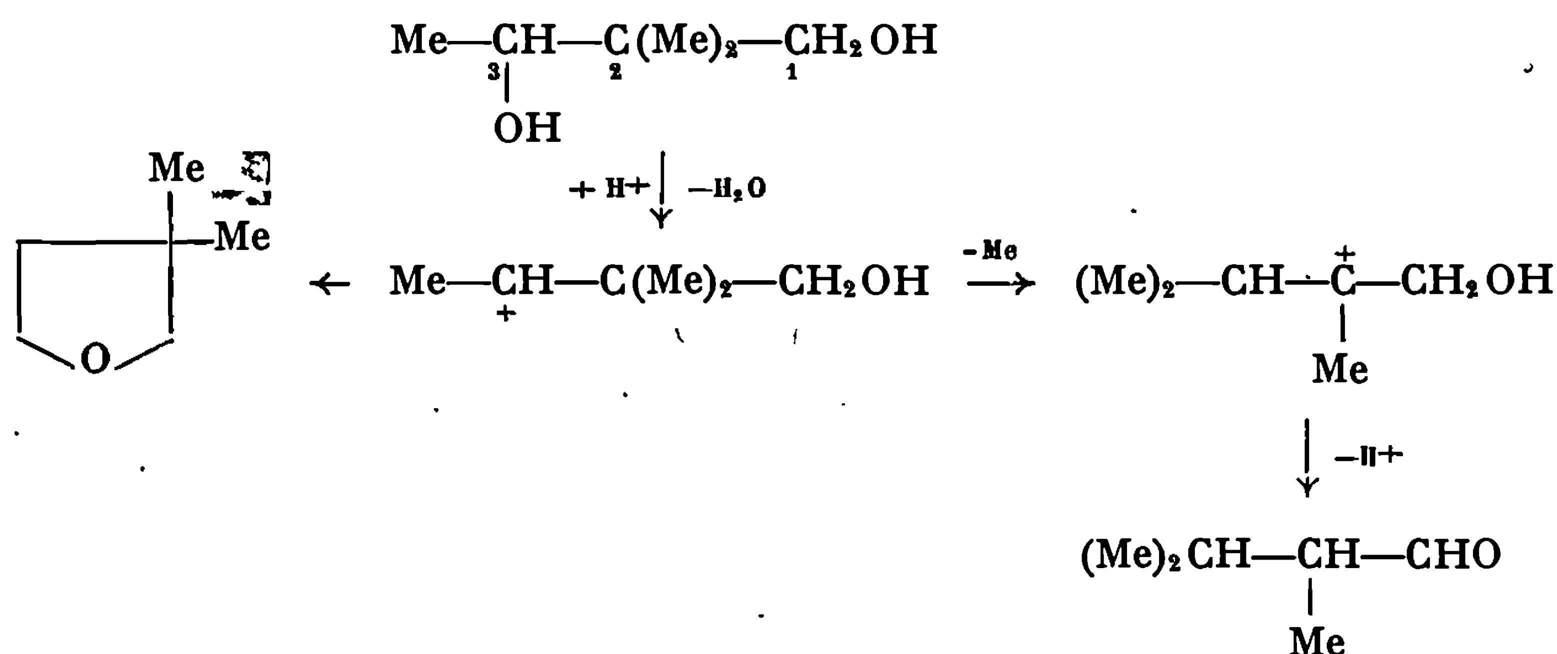
— Diméthyl-3.3 ([5]) tétrahydrofuranne (18 %), $É_{740}$ 89°C;

— Diméthyl-2.3 butanal (46 %);

— Triméthyl-4.5.5 dioxanne-1.3 (3 %);

— Triméthyl-4.5.5 ([5]) (diméthyl-1'.2' propyl-)-2 dioxanne-1.3 (22 %), $É_{26}$ 104°C, n_D^{20} 1,4490.

La formation des principaux produits peut s'interpréter en faisant intervenir cette fois la migration du groupe méthyle :



L'éthylénique (5 %) provient d'une réaction de coupure de la molécule de diol entre les carbones 1 et 2 avec formation de formol.

Le pourcentage global d'aldéhyde transposé s'obtient en faisant la somme de l'aldéhyde libre et de l'aldéhyde engagé dans l'acétal (57 %).

Conclusion. — L'étude de la déshydratation de ces trois β-diols montre, d'une part, qu'il est nécessaire que le carbone situé entre les deux fonctions —OH soit disubstitué pour qu'intervienne un réarrangement du squelette carboné et, d'autre part, que les prétendus cycles dioxocanniques [(2), (4)] ne sont que des acétals isomères provenant de la condensation d'un aldéhyde sur le diol de départ.

Un Mémoire ultérieur sera consacré à une étude plus détaillée de la migration du groupe méthyle dans les β-diols primaires-secondaires et disubstitués en 2.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

(1) M. Mazet, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1969, p. 4309.
(2) J. Munk, *Monatsh. Chem.*, 26, 1905, p. 672.
(3) H. B. Green et W. J. Hickimbottom, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3262.
(4) A. Franke et B. Kohn, *Monastsh. Chem.*, 27, 1906, p. 1106.
(5) Produits non encore signalés dans la littérature à notre connaissance.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences,
87-*Limoges, Haute-Vienne.*)

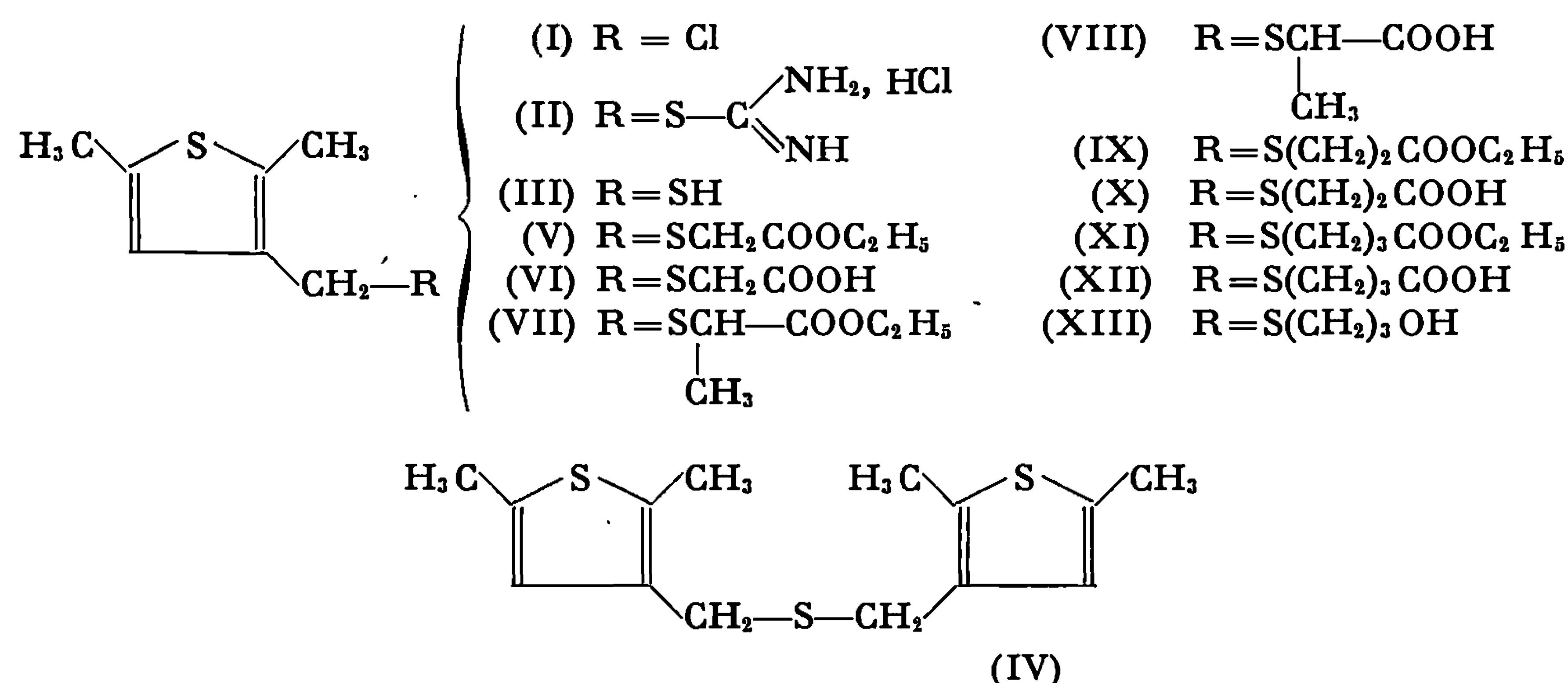
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans le domaine du diméthyl-*1.3 *4 H thiéno-*[3.4-*c*] *thiopyranne.* Note (*) de M. **Paul Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse du diméthyl-1.3 dihydro-6.7 oxo-7 *4H* thiéno-[3.4-*c*] thiopyranne et de son dérivé méthylé en-6 a été effectuée par cyclisation du chlorure de l'acide [diméthyl-2.5 thiényl-3]-4 thio-3 butanoïque et de son dérivé 2-méthylé. Ces cétones ont été réduites soit par $NaBH_4$ puis déshydratation de l'alcool, soit par réduction de Wolff-Kishner pour donner respectivement les composés thiénothiopyranniques et dihydrothiénothiopyranniques attendus.

La synthèse de dérivés dihydro-*4H* thiéno-[2.3-*c*] thiopyranniques et dihydro-*7H* thiéno-[3.2-*c*] thiopyranniques a déjà été effectuée par nous [(1), (2), (3)]. Nous décrivons ici nos recherches dans le domaine des composés *4H* thiéno-[3.4-*c*] thiopyranniques encore inconnus.

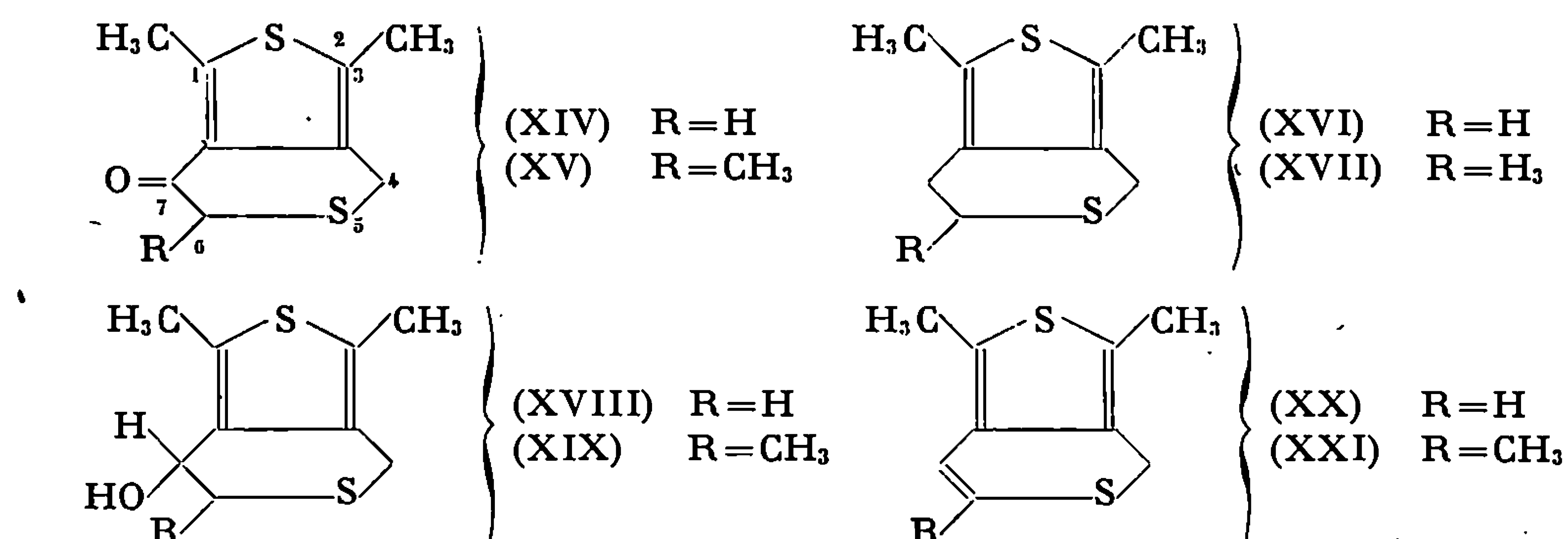
Pour effectuer ces synthèses nous sommes partis du chlorométhyl-3 diméthyl-2.5 thiophène (I) (4) dont la condensation avec la thiourée conduit [après hydrolyse du sel d'isothiouronium intermédiaire (II)] au diméthyl-2.5 thényl-3 thiol (III), avec comme produit secondaire le bis-(diméthyl-2.5 thiényl-3)-1.3 thio-2 propane (IV).

La condensation du thiol (III), sodé au sein de l'alcool absolu, avec le bromacétate d'éthyle et l'α-bromopropionate d'éthyle conduit respectivement au (diméthyl-2.5 thiényl-3)-4 thio-3 butanoate d'éthyle (V) et à son dérivé méthylé en -2 (VII). Par saponification on accède aux acides correspondants (VI) et (VIII).



Nous avons également effectué (IV) la condensation du thiol (III) sodé avec le β-bromopropionate d'éthyle, le γ-bromobutyrate d'éthyle et le chloro-3 propanol et obtenu respectivement le (diméthyl-2.5 thiényl-3)-5 thio-4 pentanoate d'éthyle (IX), le (diméthyl-2.5 thiényl-3)-6 thio-5 hexanoate d'éthyle (XI) et le (diméthyl-2.5 thiényl-3)-5 thio-4 pentanol

(XIII). Les esters (IX) et (XI) ont été saponifiés en les acides correspondants (X) et (XII). L'étude de la cyclisation des chlorures des acides (VI), (VIII), (X) et (XII) a été effectuée dans les conditions utilisées dans les séries déjà décrites [(1), (2), (3)]. Seuls les chlorures des acides (VI) et (VIII) ont été cyclisés avec des rendements de l'ordre de 70 à 75 %. Avec les chlorures des acides (X) et (XII) on n'obtient que des résines. Les cétones obtenues : diméthyl-1.3 dihydro-6.7 oxo-7 *4H* thiéno-[3.4-*c*] thiopyranne (XIV) et dihydro-6.7 oxo-7 triméthyl-1.3.6 *4H* thiéno-[3.4-*c*] thiopy-



ranne (XV) ont été réduites selon Wolff-Kishner respectivement en diméthyl-1.3 dihydro-6.7 *4H* thiéno-[3.4-*c*] thiopyranne (XVI) et dihydro-6.7 triméthyl-1.3.6 *4H*-thiéno-[3.4-*c*] thiopyranne (XVII). La réduction des cétones (XIV) et (XV) par $NaBH_4$ conduit aux alcools (XVIII) et (XIX) dont la déshydratation [au moyen d'une goutte de PPA sous vide] donne le diméthyl-1.3 *4H* thiéno-(3.4-*c*) thiopyranne (XX) et le triméthyl-1.3.6 *4H* thiéno-[3.4-*c*] thiopyranne (XXI). La synthèse, à partir de ces derniers composés, des sels de thiénothiopyrillium correspondants est en cours.

Description des corps nouveaux :

(II) $C_8H_{13}S_2ClN_2$, paillettes incolores (alcool), F 188°.

(III) $C_7H_{10}S_2$, $É_{15}$ 112°, liquide incolore d'odeur, d_D^{20} 1,097, n_D^{20} 1,5614.

(IV) $C_{14}H_{18}S_3$, $É_{14,5}$ 214°, paillettes incolores (alcool), F 58°.

(V) $C_7H_{10}S_2E_{17}$, É 168°, huile incolore, d_4^{20} 1,137, n_D^{20} 1,5414; acide correspondant $C_9H_{12}O_2S_2$ (VI), $É_{10}$ 205°, paillettes incolores (éther de pétrole), F 73°; amide correspondant $C_9H_{13}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 99°.

(VII) $C_{18}H_{18}O_2S_2E_{17}$, É 175°, huile incolore, d_4^{20} 1,111, n_D^{20} 1,5323; acide correspondant (VIII) $C_{10}H_{14}O_2S_2E_{17}$, É 210°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 60°; amide correspondant $C_{10}H_{15}ONS_2$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 101°.

(IX) $C_{12}H_{18}O_2S_2E_{17}$, É 188°, huile incolore, d_4^{20} 1,124, n_D^{20} 1,5367; acide correspondant, (X) $C_{10}H_{14}O_2S_2$, $É_{18}$ 218°, paillettes incolores (éther de pétrole), F 58°; amide correspondant $C_{10}H_{15}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 89°.

(XI) $C_{13}H_{10}O_2S_2$; $É_{10}$ 203°, huile jaune pâle réfringence, d_4^{20} 1,100, n_D^{20} 1,5332; acide correspondant (XIII) $C_{11}H_{10}O_2S_2$, $É_{2,4}$ 198°,5, huile jaune visqueuse cristallisant en paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 35°; amide correspondant, $C_{11}H_{17}OS_2N$, paillettes jaune pâle (benzène-éther de pétrole), F 94°.

(XIII) $C_{10}H_{10}OS_2$, $É_{14,5}$ 149°, huile incolore, d_4^{20} 1,125, n_D^{20} 1,5658; phényluréthanne de cet alcool $C_{17}H_{21}O_2S_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 54°.

(XIV) $C_9H_{10}OS_2$, $É_{18}$ 190°; paillettes incolores (alcool aqueux), F 86°; oxime de cette cétone $C_9H_{11}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 200°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{15}H_{14}O_4S_2N_4$, aiguilles rouge grenat (alcool-benzène), F_{inst} 273°.

(XV) $C_{10}H_{12}OS_2$, $É_{15}$ 189°, paillettes incolores (alcool aqueux), F 94°; oxime de cette cétone $C_{10}H_{13}OS_2N$, cristaux incolores (éther de pétrole), F 108°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{10}H_{16}O_4S_2N_4$, aiguilles rouge orangé (benzène-alcool), F_{inst} 223°.

(XVI) $C_9H_{12}S_2$, $É_{25}$ 130°, paillettes incolores (alcool aqueux), F 66°; sulfone correspondante $C_9H_{12}O_2S_2$, aiguilles jaune pâle (alcool), F 158°,5; composé chloromercurique $C_9H_{12}S_2$, $HgCl_2$, paillettes incolores, F_{inst} 158°.

(XVII) $C_{10}H_{14}S_2$, $É_3$ 140°, huile incolore peu stable, d_4^{20} 1,066, n_D^{20} 1,5595.

(XVIII) $C_9H_{12}OS_2$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 84°; phényluréthanne correspondant $C_{10}H_{17}O_2S_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 170°.

(XIX) $C_{10}H_{14}OS_2$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 120°; phényluréthanne, de cet alcool $C_{17}H_{10}O_2S_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 176°,5.

(XX) $C_9H_{10}S_2$, $É_3$ 136°, huile jaune pâle, F 20°, d_4^{20} 1,205, n_D^{20} 1,6397 très instable, polymérisé instantanément par addition d'une solution alcoolique de chlorure mercurique.

(XXI) $C_{10}H_{12}S_2$, $É_{17}$ 162,5-163° huile jaune réfringente, d_4^{20} 1,147, n_D^{20} 1,5838, paillettes d'odeur forte (alcool), F 26°, très instables.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

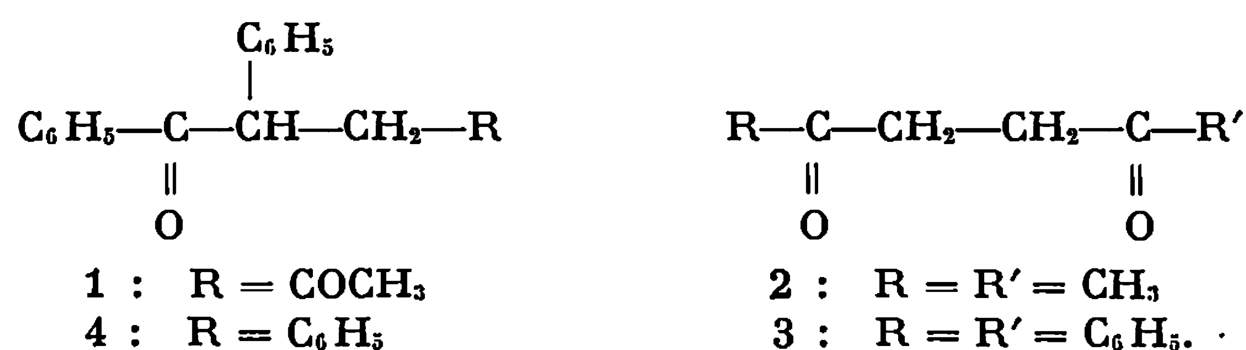
(1) P. Cagniant, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1342.
(2) P. Cagniant, D. Cagniant et A. Pancrazi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1594.
(3) P. Cagniant et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2597.
(4) P. Cagniant, G. Merle et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 302.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
C. S. U. de Metz,
île du Saulcy, 57-*Metz,*
Moselle.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectre de résonance magnétique nucléaire et conformation de la diphényl-*1.2 *pentanedione-*1.4. Note (*) de MM. **Olivier Lafont**, **Michel Duchon d'Engenières** et **Marcel Miocque**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le spectre de RMN de la diphényl-1.2 pentanedione-1.4 est de type AMX; ce composé existe sous une conformation privilégiée imposée par l'encombrement du substituant phényle sur le carbone α; des dicétones 1.4 dépourvues de ce substituant présentent un spectre en rapport avec la libre rotation.

A l'occasion d'un travail sur les dérivés alcoylés de la désoxybenzoïne [1], le dicétone 1 a été préparée et sa structure vérifiée par les méthodes spectrographiques usuelles. L'examen du spectre de RMN ($CDCl_3$) [2] ayant révélé certaines particularités, nous avons été amenés à étudier comparativement le spectre de 1 et ceux de 2, 3 et 4.



Dans les spectres de 2 et 3 les protons des deux méthylènes sont équivalents puisqu'ils apparaissent sous forme de singulets (tableau I).

TABLEAU I.

	Déplacement chimique (10^{-6}).	Signal.	Intégration.	Attribution.
2.	2,1.....	Singulet	3 ou 6	$-C(=O)-\underline{CH_3}$
	2,6.....	»	2 ou 4	$-\underline{CH_2}-C(=O)-$
3.	3,4.....	»	2 ou 4	$-C(=O)-\underline{CH_2}-$
	7,4.....	Massif	3 ou 6	Protons aromatiques à l'exception des protons en α du CO
	7,9.....	»	2 ou 4	Protons aromatiques en α du CO

Le spectre de 1 est nettement différent (*fig.* 1). Ses principales caractéristiques figurent dans le tableau II.

Les trois quadruplets constituent un système de type AMX, attribuable à trois protons nettement différenciés et couplés entre eux :

$$\delta_A = 2,6.10^{-6}; \quad \delta_M = 3,5.10^{-6}; \quad \delta_X = 4,95.10^{-6}.$$

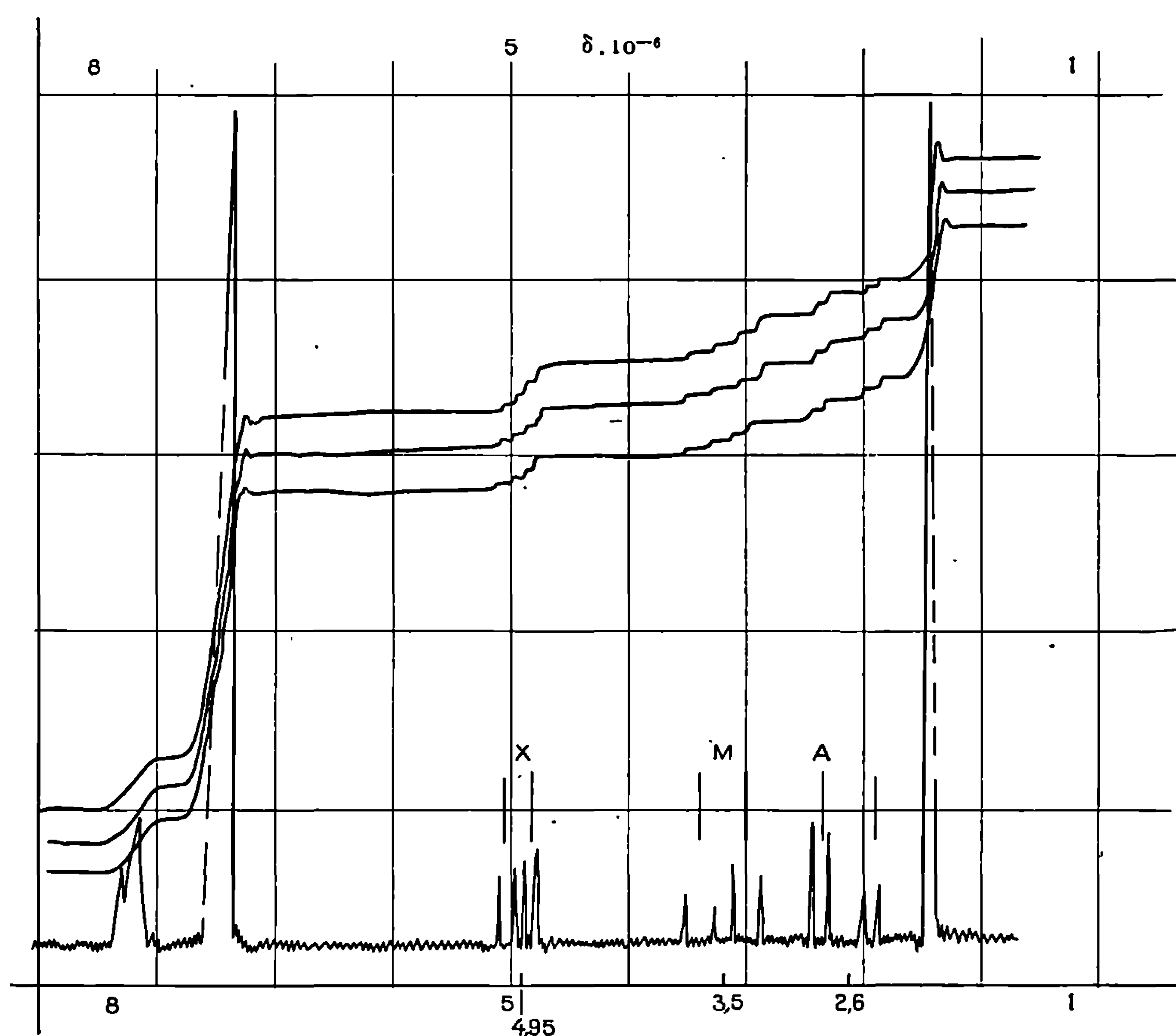


Fig. 1.

Les constantes de couplage observées dans ce système sont :

$J_{A-M} = 17$ Hz; $J_{A-X} = 4$ Hz; $J_{X-M} = 9,5$ Hz.

Ces éléments spectrographiques indiquent clairement que la dicétone 1 présente une conformation privilégiée, alors que dans les composés 2 et 3, la rotation est totalement libre.

TABLEAU II.

Déplacement chimique (10^{-6}).	Signal.	Intégration.	Attribution.
2,05	Singulet	3	—C(=O)—CH_3
2,6	Quadruplet	1	A
3,5	»	1	M
4,95	»	1	X
7,10	Massif	8	Protons aromatiques à l'exception des 2 protons en α du C=O
7,70	»	2	Protons aromatiques en α du C=O

Si on néglige les conformations éclipsées, très défavorisées, on peut écrire trois isomères de conformation pour l'un des antipodes de 1 (*fig.* 2).

Dans la *conformation* (I), les liaisons C—H (1) et C—H (2) font chacune un angle de 60° avec la liaison C—H (3), une telle conformation supposerait deux constantes de couplage $J_{H(3)-H(1)}$ et $J_{H(3)-H(2)}$ égales, ce qui n'est pas le cas.

Dans les *conformations* (II) *et* (III), les valeurs des angles sont de 60 et 180°, ce qui est en accord avec les valeurs de J observées soit, respectivement, 4 et 9,5 Hz. L'interprétation du spectre de RMN permet donc de retenir l'une des deux conformations privilégiées (II) et (III).

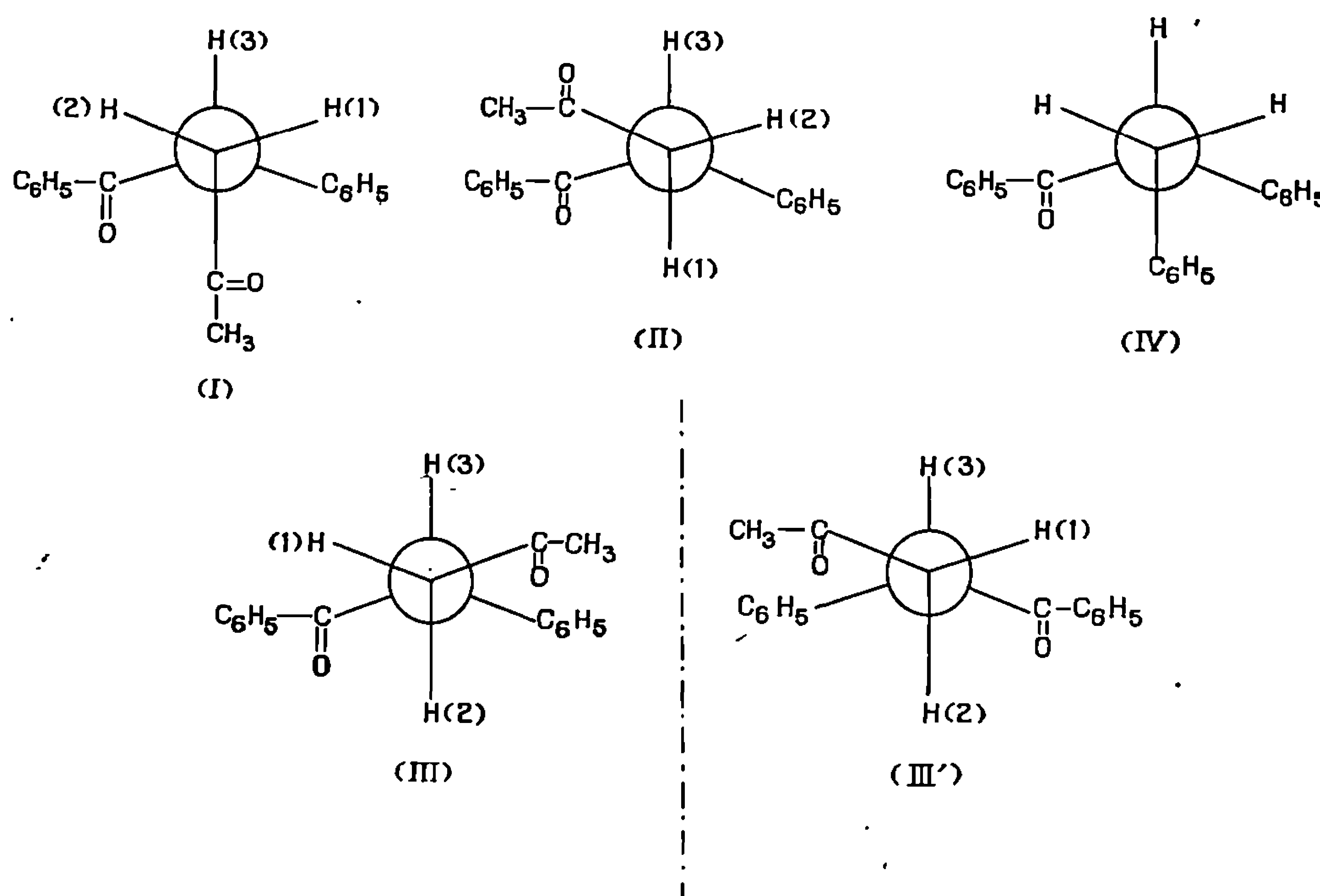


Fig. 2.

On vérifie en construisant le modèle moléculaire que la conformation II est défavorisée par l'interaction des deux carbonyles; la conformation III est donc plus vraisemblable; H (1) est le proton A du spectre, H (2) et H (3) étant respectivement les protons M et X.

Le composé 1, ayant été étudié à l'état de racémique, doit renfermer des quantités égales de (III) et de son antipode (III').

L'étude du spectre RMN de la cétone 4 [(1), (3)] révèle également la prépondérance d'une conformation figée : triplet centré à $4{,}7.10^{-6}$, quadruplet à $3{,}6.10^{-6}$ et quadruplet à $3{,}05.10^{-6}$. Les constantes de couplage sont de 7,5, 7,5 et 14 Hz, ce qui correspond à un spectre de type AMX avec

$$J_{AX} = J_{MX} = 7{,}5 \text{ Hz} \qquad \text{et} \qquad J_{AM} = 14 \text{ Hz}.$$

Un tel type est attribuable à la conformation (IV) dans laquelle les angles formés par les liaisons C—H sont égaux.

Au total, l'existence d'une conformation privilégiée pour 1 n'est nullement caractéristique des γ dicétones, elle est imposée par le substituant phényle sur le carbone α; toutefois, l'interaction des deux carbonyles qui ont tendance à s'éloigner au maximum rend la structure (III)/(III') prépondérante.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) M. Miocque, M. Duchon d'Engenières et O. Lafont, Travaux à paraître.

(2) Mme Combrisson et le Professeur M. Plat ont établi certains de nos spectres et en ont discuté avec nous.

(3) Seiji Miyano et Yoko Sako, *Chem. and Pharm. Bull.* (Tokyo), 1965, 13, no 11, p. 1372-1373.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris,* 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Fragmentation d'une gem-diamine stéroïdique en spectrométrie de masse.* Note (*) de MM. **Pierre Longevialle**, **André Picot** et **Xavier Lusinchi**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le spectre de masse d'une gem-diamine peut être interprété, comme dans le cas de certaines benzylamines, par la rupture hétérolytique d'une liaison $C—\overset{+}{N}=$.

L'action de l'aluminohydrure de lithium sur la cyanamide de la conanine nous a permis d'obtenir, dans certaines conditions, un produit dont l'analyse élémentaire et les données spectrales démontrent la structure « doublée » représentée sur la figure 1. L'étude de cette réaction et le mécanisme de formation de ce produit seront publiés dans un autre recueil (1). Le spectre de masse, cependant, présente une particularité intéressante dont l'interprétation est l'objet de la présente Note.

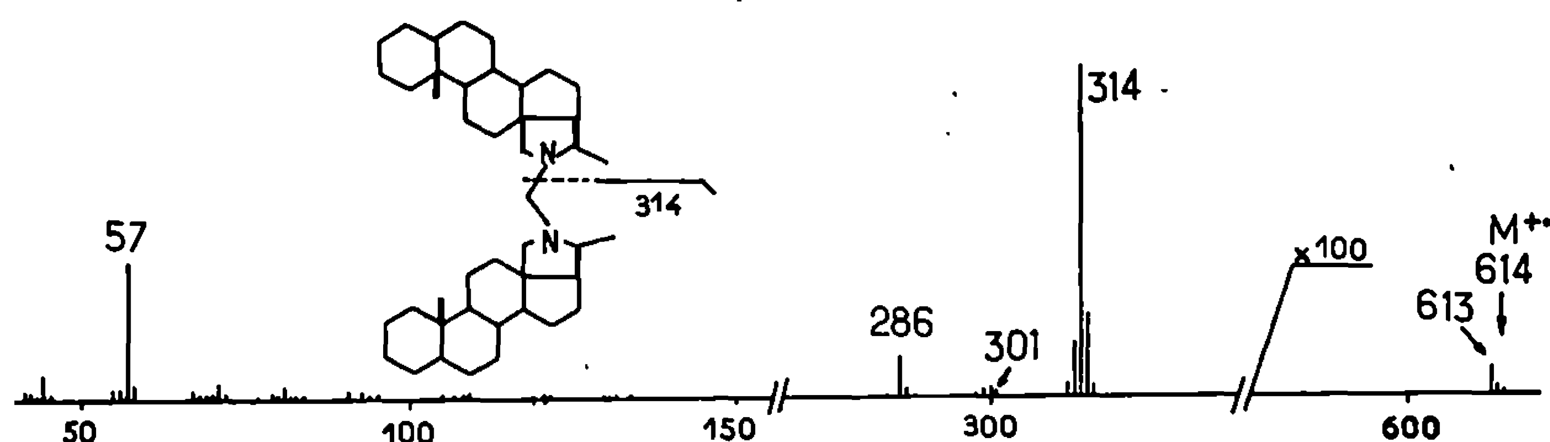


Fig. 1.

Ce spectre (*fig.* 1) présente un pic de base à *m/e* 314. Au-dessus de cette masse, aucun pic n'est apparent jusqu'aux masses 613 (M-1) et 614 ($M^{+\cdot}$) représentées par des pics très significatifs bien que d'intensités relatives très faibles.

On peut s'étonner de l'importance du pic *m/e* 314 qui résulte de la rupture d'une des liaisons C—N du carbone central et de l'absence, en revanche, d'ions analogues à ceux de la conanine et formés de façon classique par rupture initiale des liaisons C—C en β des hétéroatomes, phénomène généralement très important, surtout dans le cas des amines tertiaires (2) (en particulier M-15 dû à la perte du méthyle 21).

Si l'on admet le principe de la localisation de la charge (3) sur l'un des atomes d'azote, on peut proposer, *a priori*, pour la formation des ions de masse 314, trois mécanismes différents représentés sur la figure 2.

Or ni le mécanise I (rupture *homolytique* d'une des liaisons C—N du carbone central), ni le mécanisme II (rupture *hétérolytique* d'une de ces

mêmes liaisons et transfert de la charge d'un azote sur l'autre) ne peut expliquer l'absence complète des ions classiques.

Bien que rien ne permette d'exclure totalement une participation de I ou II, le mécanisme III, impliquant la rupture homolytique classique d'une liaison C—C en β d'un atome d'azote [13-18 ou 17-20, ou 20-21 (M-15)] suivie de la rupture hétérolytique d'une liaison C—$\overset{+}{\text{N}}$=' permet,

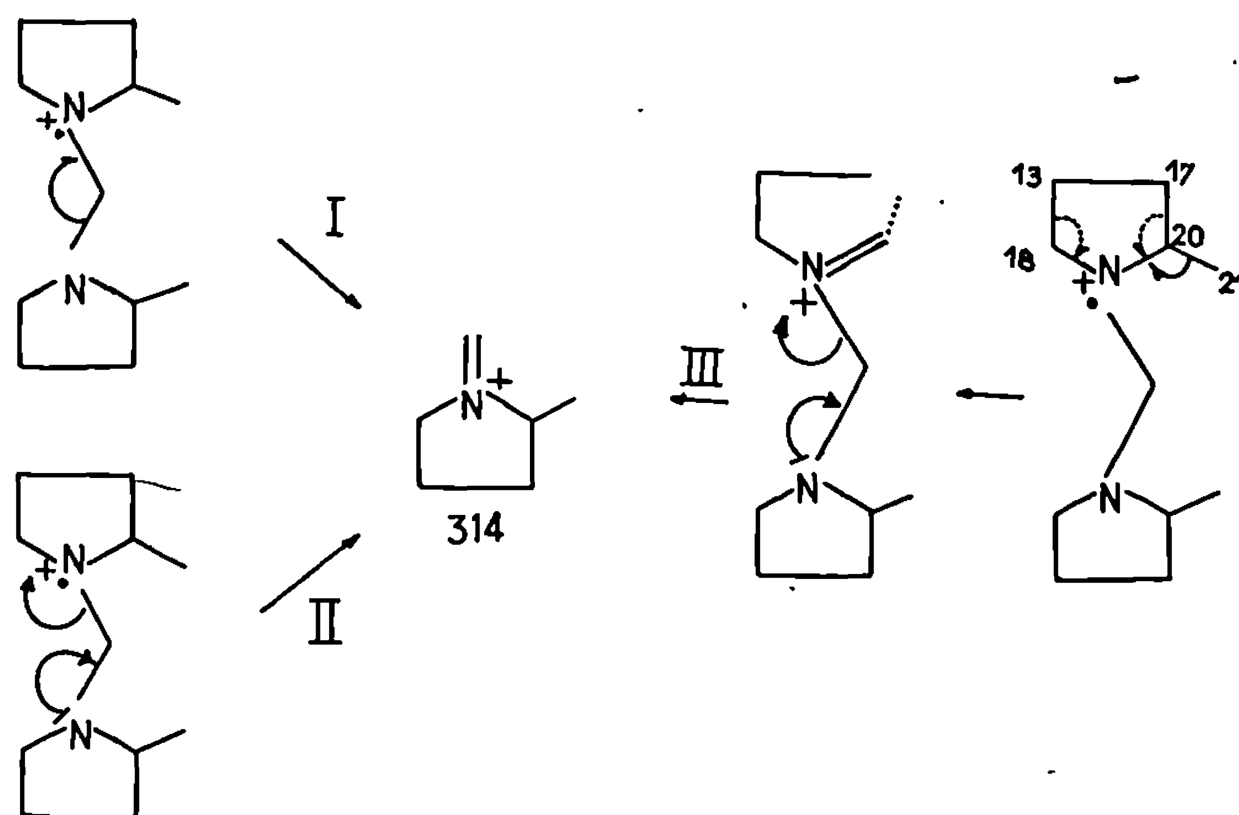
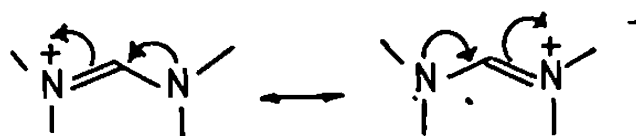


Fig. 2.

en revanche, une interprétation logique de ce spectre en faisant des ions immonium initialement formés une étape transitoire vers les ions de masse 314. L'absence complète des pics correspondants (M-15 en particulier) montre la grande instabilité de ces ions immonium dont l'existence, probablement très éphémère, n'a pu être établie par la présence d'aucun pic métastable.

Le seul pic visible dans la région du pic moléculaire est le pic M-1 dû à la perte d'un des H portés par le carbone « central » comme le montre le spectre du dérivé deutérié dans cette position. Les ions immonium obtenus ainsi se trouvent stabilisés par résonance avec la participation des deux atomes d'azote et ne peuvent évidemment subir la rupture décrite ci-dessus (ce qui explique la présence du pic M-1).



L'interprétation III s'impose si l'on veut bien considérer le parallèle qui existe entre ce phénomène, présenté par une gem-diamine, et celui déjà rencontré par l'un de nous ([4]) dans le cas des alcaloïdes des Amaryllidacées dont l'atome d'azote se trouve situé en β d'un cycle aromatique

et dont la fragmentation implique de façon importante la perte de fragments azotés (*fig.* 3) par un mécanisme semblable ([5]) :

Les autres pics du spectre peuvent s'expliquer par le réarrangement d'un atome d'hydrogène sur l'azote porteur de la charge [fragmentation

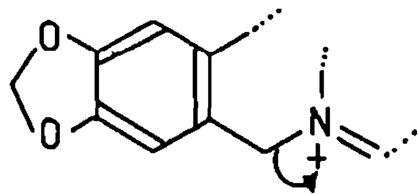


Fig. 3.

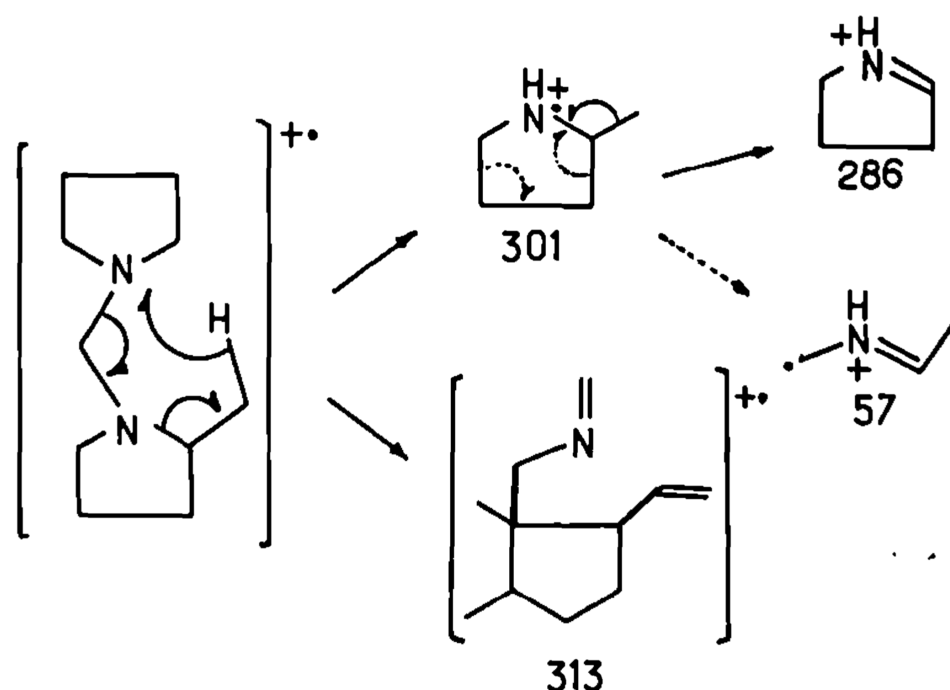


Fig. 4.

indirecte ([6])], dont la figure 4 représente une possibilité, donnant naissance aux ions de masse 313 et 301. Ces derniers représentent la N-déméthyl-conanine ionisée qui se fragmente à son tour en ions de masse 286 (301-15) et 57.

Ce spectre a été obtenu avec un appareil « AEI » MS 9 par introduction directe dans la source d'ions à la température minimale de sublimation. Voltage d'ionisation : 70 eV.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) A. Picot et X. Lusinchi, en préparation.

(2) W. Vetter, P. Longevialle, F. Khuong-Huu-Lainé, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1324; L. Dolejs, V. Hanus, V. Cerny et F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 28, 1963, p. 1584.

(3) *Cf.* H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, *Mass Spectrometry of organic compounds*, Holden Day, San Francisco, 1967, p. 9.

(4) P. Longevialle, D. H. Smith, H. M. Fales, R. J. Highet et A. L. Burlingame, *Organic Mass Spectrometry*, en préparation.

(5) Une intéressante discussion au sujet de ce type de fragmentation est parue assez récemment : W. J. Richter et W. Vetter, *Evidence for aryl participation in mass spectrometric fragmentation processes* (*Org. Mass Spectr.*, 2, 1969, p. 781).

(6) P. Longevialle et L. Diatta, *Organic Mass Spectrometry*, 3, 1970, p. 803.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'acides phénylacétiques α-substitués par réaction de Willgerodt-Kindler.* Note (*) de M. **Robert Moreau** et Mme **Simone Durand-Henchoz**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

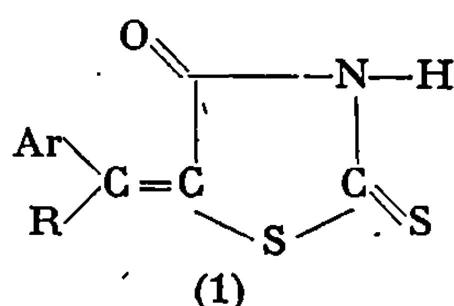
La réaction de Willgerodt est une méthode classique de préparation des acides ω-phényl alcanoïques; effectuée sur des acides phényl-3 alkyl-3 thioxo-2 propioniques, elle permet la préparation d'acides alkyl-2 phénylacétiques.

Dans un article sur le mécanisme de la réaction de Willgerodt, des auteurs japonais ([1]) signalent que l'acide phényl-3 thioxo-2 propionique traité par le polysulfure d'ammonium jaune dans le dioxanne fournit le phénylacétamide avec un rendement de 97 %.

Il nous a semblé intéressant d'effectuer la réaction de Willgerodt-Kindler sur les acides phényl-3 alkyl-3 thioxo-2 propioniques, cette réaction pouvant se révéler une méthode pratique pour la préparation d'acides alkyl-2 phénylacétiques.

Jusqu'à présent, seuls Pattison et Carmack ([2]) ont obtenu, par réaction de Willgerodt sur le méthylstyrène, le phényl-2 propionamide, mais mélangé au phénylacétamide, le rendement total en amide étant de 56 %.

Nous avons préparé les acides thiocétoniques par hydrolyse de rhodanines substituées en 5 du type (1)



(1)

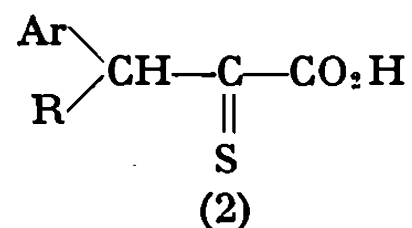
La condensation de la rhodanine avec les aldéhydes aromatiques en milieu alcoolique tamponné (NH_3, NH_4Cl) est facile ([3]); avec les phénones elle se fait plus difficilement et les meilleurs rendements indiqués dans la littérature n'excèdent pas 30 % [([4]), ([5]), ([6])]. En présence d'acétate de sodium, la rhodanine se condense avec l'acétone, cette dernière servant aussi de solvant, avec un rendement de 85 % ([7]).

En chauffant 4 h à 125°, 0,1 mole de rhodanine, 0,1 mole d'acétate de sodium et 0,25 mole de phénone, l'excès de cette dernière étant ensuite éliminé par distillation sous 0,01 mm de mercure, nous avons préparé les rhodanines substituées en 5 (1) suivantes :

Ar, R, Rdt %, PF trouvé, PF de la littérature : C_6H_5, CH_3, 60, 164°, 166° ([4]); *p*-$MeOC_6H_4$, CH_3, 30, 172°, —; *p*-ClC_6H_4, CH_3, 40, 204°, 204° ([4]); C_6H_5, C_2H_5, 50, 147-148°, 146-147° ([4]); C_6H_5, C_3H_7, 15, 113-114°, —; C_6H_5, C_4H_9, 10, 106°, — .

La coupure hydrolytique du cycle de la rhodanine en milieu alcalin à l'ébullition est délicate et se fait avec un rendement médiocre [([3]), ([8])].

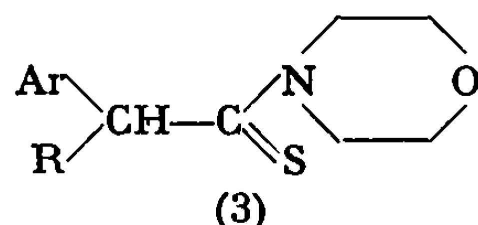
En opérant avec une solution aqueuse de soude à 10 %, maintenue 30 mn à 60°, nous avons obtenu des rendements en acides α-thiocétoniques (2) jamais inférieurs à 80 %.



Ar, R, Rdt %, PF; C_6H_5, CH_3, 80, 106-107°; p-MeOC_6H_4, CH_3, 89, 132°; p-ClC_6H_4, CH_3, 86, 152-154°; C_6H_5, C_2H_5, 80,' 98-100°; C_6H_5, C_3H_7, 80, 88°, — .

A notre connaissance, aucun de ces acides n'a été décrit jusqu'alors.

Les acides (2) chauffés une heure dans un excès de morpholine (3 moles pour une d'acide) en présence de soufre (1 mole) conduisent avec un rendement de l'ordre de 90 % au thiomorpholide de l'acide alkyl-2 phényl-acétique correspondant (3) qui précipite quand on verse la solution basique dans de l'eau froide.



Ar, R, Rdt %, PF; C_6H_5, CH_3, 90, 74°; p-MeOC_6H_4, CH_3, 82, 76°; p-ClC_6H_4, CH_3, 89, 67°; C_6H_5, C_2H_5, 90, 64°; C_6H_5, C_3H_7, 90, 78°.

A notre connaissance, aucun de ces thiomorpholides n'a été décrit.

Afin de vérifier la structure des thiomorpholides (3), nous les avons transformés en acides correspondants (4) par hydrolyse acide ou alcaline. Les résultats sont résumés dnas le tableau ci-dessous :

TABLEAU.

Thiomorpholide (3).		Ar(R)>CHCO₂H (4).		Hydrolyse, Rdt %		Constante physique (°C)	
Ar.	R.	Ar.	R.	alcaline.	acide.	trouvée.	littér.
C_6H_5	CH_3	C_6H_5	CH_3	25 % acide + 25 % m. pr.	55	É 144,8/10	145/13 (9)
p-MeOC_6H_4	CH_3	p-MeOC_6H_4	CH_3	70	42	F 54	57 (10)
		p-HOC_6H_4	CH_3	–	30	F 126	130 (10)
p-ClC_6H_4	CH_3	p-ClC_6H_4	CH_3	–	76	F 57	–
C_6H_5	C_2H_5	C_6H_5	C_2H_5	20 % acide + 20 % m. pr.	50	É 155/12 F 42	167/15 (9) F 42
C_6H_5	C_3H_7	C_6H_5	C_3H_7	–	85	F 52	F 52 (9)

La structure de tous ces acides a été vérifiée :

— *par voie chimique :* Synthèse des mêmes acides par action d'un halogénure d'alkyle sur le sel disodique de l'acide phényl-acétique au sein de l'ammoniac liquide (méthode de Hauser et collaborateurs) [11]. Les acides obtenus par les deux méthodes ont des spectres infrarouges identiques;

— *par spectrographie de RMN :* Tous les spectres présentent un signal (doublet ou triplet) vers 1.10^{-6} (CH_3) et $3,5.10^{-6}$ [(triplet ou quadruplet (CH)], alors que les isomères linéaires correspondants ne révèlent que la présence de protons méthyléniques dans la région de 3.10^{-6}.

CONCLUSION. — La réaction de Willgerodt-Kindler sur les acides phényl-3 alkyl-3 thioxo-2 propioniques permet une préparation facile d'acides alkyl-2 phényl-acétiques; l'intérêt de la réaction est limitée aux dérivés méthylé et éthylé à cause des mauvais rendements obtenus lors de la condensation de la rhodanine avec la butyrophénone et les homologues supérieurs.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) Y. YUKAWA, F. TOKUDA et S. AMANO, *J. Chem. Soc. Japan. Pure*, chem. Sect., 73, 1952, p. 498.

(2) D. B. PATTISON ey M. CARMACK, *J .Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2033.

(3) M. L. GIRARD, *Thèse Doctorat Étal* (Pharmacie), Paris, 1941.

(4) F. C. BROWN, C. K. BRADSHER, S. G. MC CALLUM et M. POTTER, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 174.

(5) R. ANDREASCH, *Monatsh. Chem.*, 29, 1908, p. 264.

(6) G. GRANACHER et A. MAHAL, *Helv. Chim. Acta*, 6, 1923, p. 467.

(7) V. I. MAÏMUND et A. YA BERLIN, *Zhur. Obschei Khim.*, 20, 1950, p. 1626.

(8) C. GRANACHER, M. GERO, A. OFNER, A. KLOPFENSTEIN et E. SCHLATTER, *Helv. Chim. Acta*, 6, 1923, p. 458.

(9) R. DELABY, P. REYNAUD et F. LILLY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 2069.

(10) BOUGAULT, *Ann. Chimie*, 25, p. 536.

(11) C. R. HAUSER et W. J. CHAMBERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4942.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique,*
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la lactone mévalonique et de ses dérivés substitués.* Note (*) de M. **Benjamin Angelo**, transmise par M. Henri Normant.

Des nombreux travaux de recherche et de synthèse ont été consacrés ces dernières années à l'acide mévalonique. En effet, l'intérêt des biochimistes pour la δ-lactone (II) de l'acide mévalonique (I), résulte du fait que ce dernier est un précurseur important dans la biosynthèse des stéroïdes [(1), (2), (3)].

Une nouvelle voie nous a permis la préparation directe de la lactone mévalonique (II) ainsi que la synthèse de quelques dérivés substitués, de cette dernière.

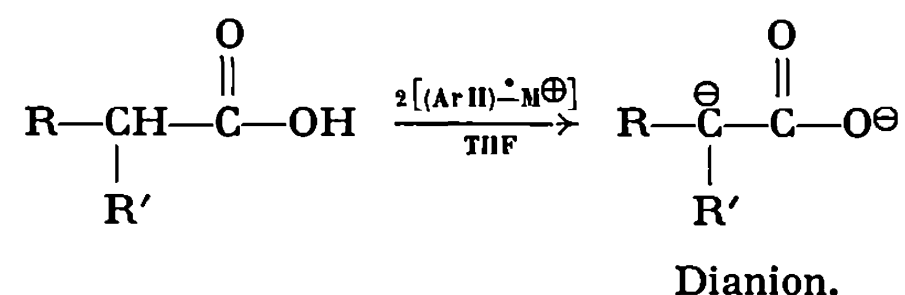
Plusieurs méthodes de synthèses ont été proposées [(4), (5), (6), (7)] pour la préparation de la mévalolactone, mais pratiquement toutes font appel à la réaction de Réformatsky. En apparence, simples, ces méthodes sont peu reproductibles, trop capricieuses et en particulier délicates à mettre en œuvre. La présence de deux fonctions hydroxylées, rend l'hydrolyse acide des esters mévaloniques, trop sensible à la déshydratation. L'hydrolyse basique, met en compétition avec les réactions de déshydratation, la coupure rétrocétolique, catalysée par les bases.

On obtient généralement un mélange complexe. Pour obtenir la lactone mévalonique pure ont fait appel alors à un de ses dérivés solide, que l'on purifie par cristallisation, et libère la lactone après.

D'autre part, le procédé de Reformatsky exige l'emploi d'un ester α halogéné, et le procédé (6) fait intervenir un réactif de Grignard pour la préparation du complexe chloromagnésien de l'acétate de tertiobutyle, matières premières relativement couteuses.

Nous avons établi une nouvelle voie d'accès aux lactones mévaloniques dont le principe est simple, rapide et d'un emploi commode.

A plusieurs reprises nous avons montré [(8), (9), (10), (11)] les possibilités qu'offrent les anions radicaux du type : $(ArH)^{\dot{-}} M^{\oplus}$ (Ar H = Naphtalène, phénanthrène, biphényle etc ; M=Li, Na, K) en synthèse. Ces mêmes réactifs se sont avérés également très efficaces dans la préparation des lactones mévaloniques :

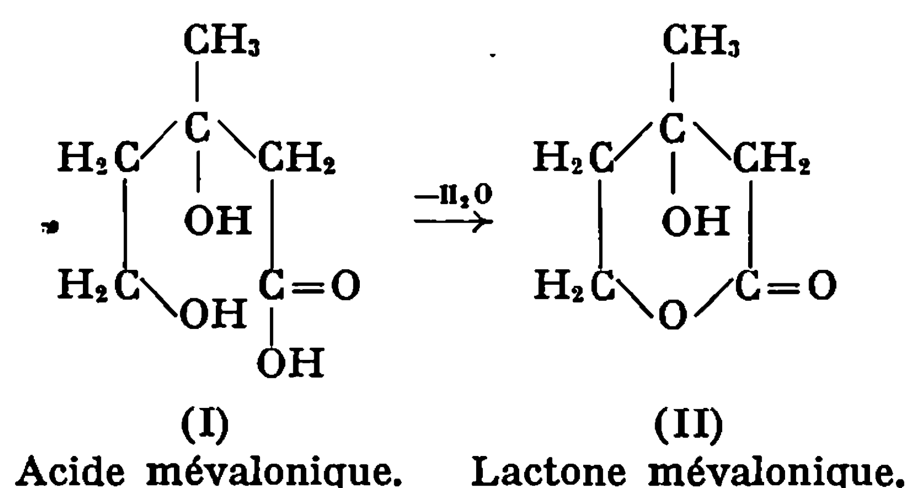




$R = R' = H$ ou CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_7H_{15}, ...

Le dianon ainsi formé réagit aisément avec des β cétols dont la fonction hydroxyle est bloquée ou non. (L'agent de blocage est le dihydro 2, 3 pyranne.)

Le dianon de l'acide acétique se condense avec l'hydroxy-4 butanone-2 pour conduire, après hydrolyse acide, directement à la lactone mévalonique (II) avec un rendement de 50 %.



(I) Acide mévalonique. (II) Lactone mévalonique.

Nous avons condensé les acides : propionique, butyrique, isobutyrique, heptanoïque et pélargonique, par l'intermédiaire de leurs dianions, avec l'hydroxy-4 butanone-2 et obtenus les mévalolactones correspondantes pures avec des rendements allant de 45 % à 75 %.

Dans le tableau ci-dessous sont consignés nos résultats :

TABLEAU.

	Acides.	Lactones obtenues.	Rdt (%).	Constantes physiques.
1.....	Acétique	CH_3 / H_2C C C R R' / OH / H_2C O C=O / R = R' = H	50	$É_1$ 140-142°; n_D^{20} = 1,4770
2.....	Propionique	R = H; R' = CH_3	45	$É_{1,5}$ 144-146°; n_D^{22} = 1,4749
3.....	Butyrique	R = H; R' = C_2H_5	45	$É_1$ 145-150°; n_D^{23} = 1,4748
4.....	Isobutyrique	R = CH_3; R' = CH_3	63	$É_{0,3}$ 135-138°; $n_D^{21,5}$ = 1,4790
5.....	Heptanoïque	R = H; R' = C_5H_{11}	75	$É_{0,3}$ 154-156°; n_D^{22} = 1,4770
6.....	Pélargonique	R = H; R' = C_7H_{15}	55	$É_{0,1}$ 180-182°; n_D^{25} = 1,4650

Le mode opératoire sera donné dans un mémoire détaillé, qui fera l'objet d'une publication ultérieure.

La structure des mévalolactones a été établie par les mesures physiques classiques : spectres de masse, infrarouges, de RMN (solvant $C D Cl_3$). Les analyses élémentaires sont correctes.

En conclusion notre méthode par sa simplicité et sa généralité présente un excellent moyen de préparation des lactones mévaloniques variées pures difficilement accessibles auparavant.

De même nous envisageons la possibilité de préparer des mévalolactones marquées au C^{14}.

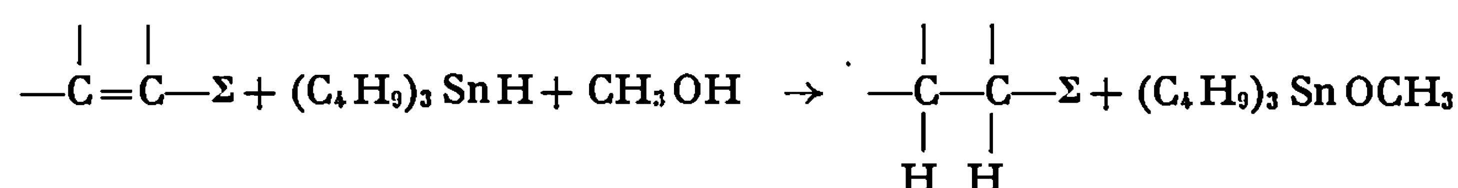
(*) Séance du 3 août 1970.
(1) *The biosynthesis of terpenes and sterols, A Ciba Fondation symposium on*, J. and H. Churchill Ltd-London, 1959.
(2) M. C. Khosla, *J. Sci. Indurl. Res. of India*, 21 A, 1962, p. 327.
(3) R. B. Clayton, *Quart. Rev.*, 19, 1965, p. 168.
(4) R. H. Cornforth et coll., *Proc. Chem. Soc.*, 1958, p. 112.
(5) R. Tschesche und H. Machleidt, *Lieb. Ann.*, 1960, p. 61.
(6) J. E. Dubois et S. Molnarfi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 1981.
(7) C. Moulineau, *Thèse de Doctoral ès sciences physiques*, Paris, 1969.
(8) H. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 354; 1961, p. 1988; 1962, p. 810.
(9) B. Angelo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, p. 1091.
(10) B. Angelo, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1471.
(11) B. Angelo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, p. 1848.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences de Paris, Équipe de Recherches associée au C. N. R. S., 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

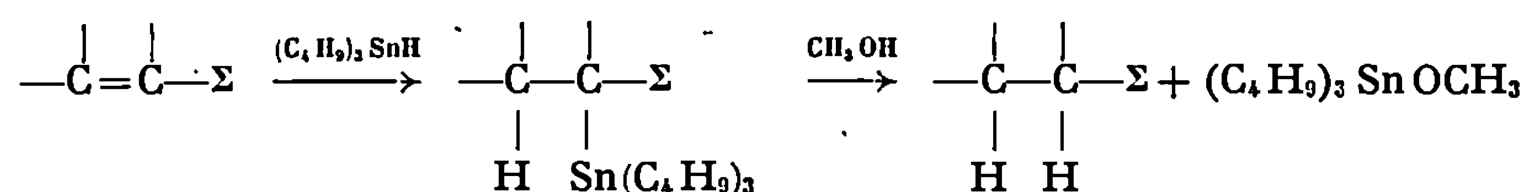
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la stéréochimie de la réduction des esters maléique et fumarique par l'hydrure de tributylétain et le méthanol.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Quintard** et **Michel Pereyre**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs étudient la réduction des maléate et fumarate de méthyle par le deutériure de tributylétain et le méthanol-OD. Chaque isomère conduit au même mélange des dideutério-2.3 succinates de méthyle diastéréoisomères. L'absence de stéréospécificité de la réaction est discutée.

Au cours de travaux antérieurs, nous avons étudié la réduction de la partie oléfinique d'esters et de nitriles α-éthyléniques par l'hydrure de tributylétain dans le méthanol [(1), (2)] :



La réaction procède, en fait, par une hydrostannation conduisant à un ester ou nitrile α-stannique, qui réagit ensuite avec le méthanol :



En utilisant des réactifs deutériés, on peut réaliser des réductions avec marquage sélectif en α ou en β de la fonction (3).

Il était alors intéressant d'envisager l'aspect stéréochimique de ces réductions. Nous rapportons ici nos premiers résultats, qui concernent la deutériation du couple maléate et fumarate de méthyle.

L'étude stéréochimique a été précédée par l'examen détaillé de la réduction de ces esters afin de se placer dans les conditions opératoires optimales. Nous avons constaté que :

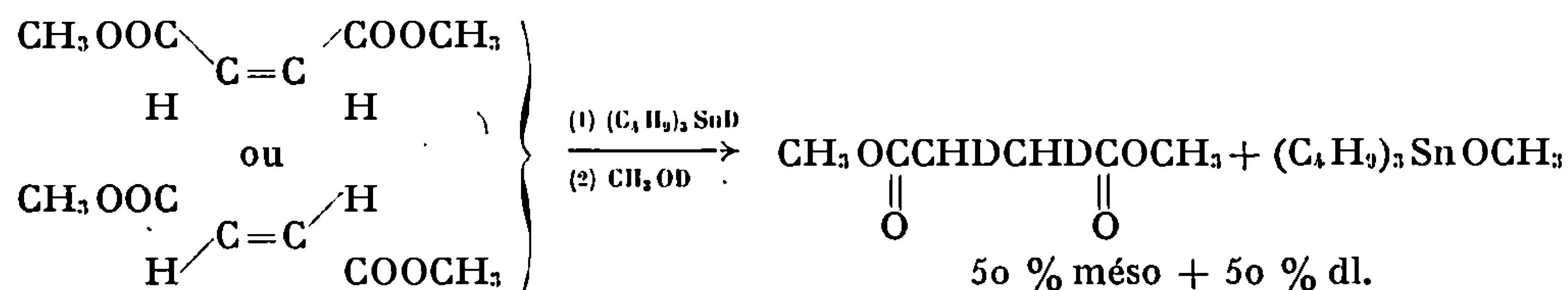
— sous irradiation ultraviolette, les réductions ont lieu avec de très bons rendements, mais on assiste alors à des isomérisations *cis* ⇌ *trans* peu favorables à une étude stéréochimique;

— par simple chauffage des réactifs, les rendements sont plus faibles et le méthanol provoque des réactions parasites : intervention de produits d'addition sur la liaison éthylénique et surtout réaction avec l'hydrure de tributylétain qui conduit au méthoxytributylétain et à de l'hydrogène. Les esters de départ, ainsi que le succinate de méthyle formé, sont des catalyseurs efficaces pour cette dernière réaction.

Il est donc préférable d'effectuer les réductions en deux temps : hydrostannation, puis méthanolyse du produit d'addition.

Les essais ont été réalisés de la manière suivante : chauffage 20 h à 100°C de quantités équimoléculaires d'ester à réduire et de deutériure de tributylétain; après élimination sous vide de l'ester n'ayant pas réagi, on traite le milieu par le méthanol —OD et on isole les dideutério-2.3 succinates de méthyle.

Ces derniers ont pu être étudiés par spectrométrie infrarouge à l'aide de données de la littérature ([4]) : les esters obtenus tant à partir du maléate de méthyle (Rdt 68 %) que du fumarate de méthyle (Rdt 49 %) correspondent en fait au même mélange des deux diastéréoisomères.

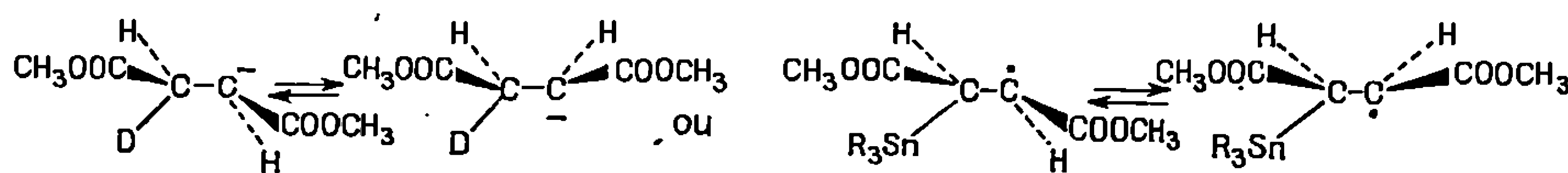


La réduction du fumarate de méthyle directement dans le méthanol deutérié conduit également au même mélange de diastéréoisomères.

Dans les conditions expérimentales décrites, il n'y a donc pas de stéréosélectivité de la réduction.

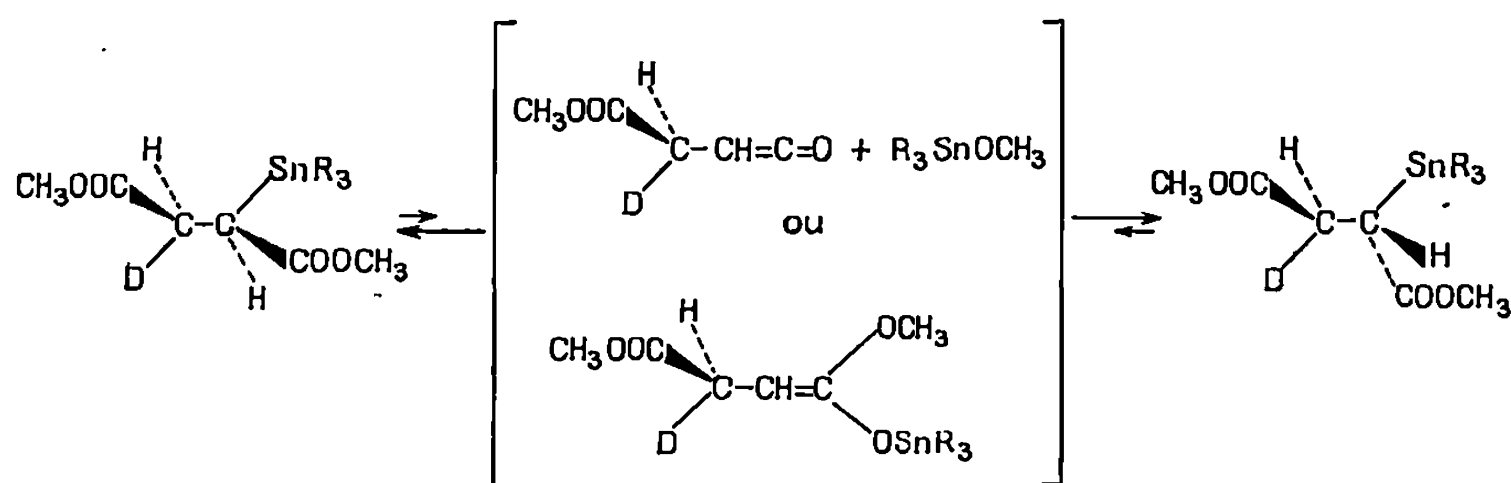
Différentes raisons peuvent être avancées pour justifier ce comportement.

Au niveau de la réaction d'hydrostannation. — Nous avons montré que l'hydrostannation des maléate et fumarate de méthyle, au reflux du méthanol, procède très certainement par une attaque nucléophile de l'hydrogène du stannane ([5]); cependant, rien ne nous permet pour l'instant, d'affirmer qu'il en est de même en l'absence de ce solvant : il n'est pas impossible qu'intervienne un mécanisme d'addition radicalaire ([6]). Quoi qu'il en soit, on peut envisager que l'intervention d'une espèce anionique ou radicalaire peut être cause de la non-stéréospécificité de l'hydrostannation dans la mesure où sa durée de vie est importante par rapport à sa stabilité configurationnelle :

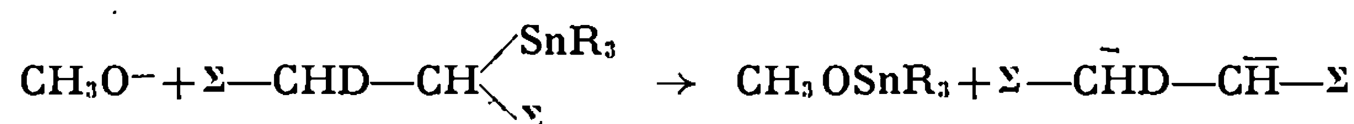


Au niveau des produits d'hydrostannation. — Deux types de transformations susceptibles de conduire à une isomérisation des produits d'hydrostannation peuvent intervenir : décomposition réversible en cétène et alcoxyétain [([7]), ([8])] ou bien métallotropie conduisant à un composé O-stannique isomère [([9]), ([10])].

L'intervention de l'une ou l'autre de ces transformations aurait pour effet de conduire au même mélange de diastéréoisomères, quelle que soit la configuration de l'alcène de départ. Nous pensons que ces isomérisations peuvent être la cause principale de l'absence de stéréospécificité observée.



Au niveau de la méthanolyse du produit l'addition. — Il est possible enfin, d'envisager un mécanisme de méthanolyse non stéréospécifique du produit d'hydrostannation. Par exemple, on pourraît avoir, dans une première étape, formation d'un anion du type de celui décrit plus haut :



$$CH_3O^- + \Sigma{-}CHD{-}CH\begin{matrix} SnR_3 \\ \Sigma \end{matrix} \rightarrow CH_3OSnR_3 + \Sigma{-}CHD{-}\bar{C}H{-}\Sigma$$

(*) Séance du 31 août 1970.

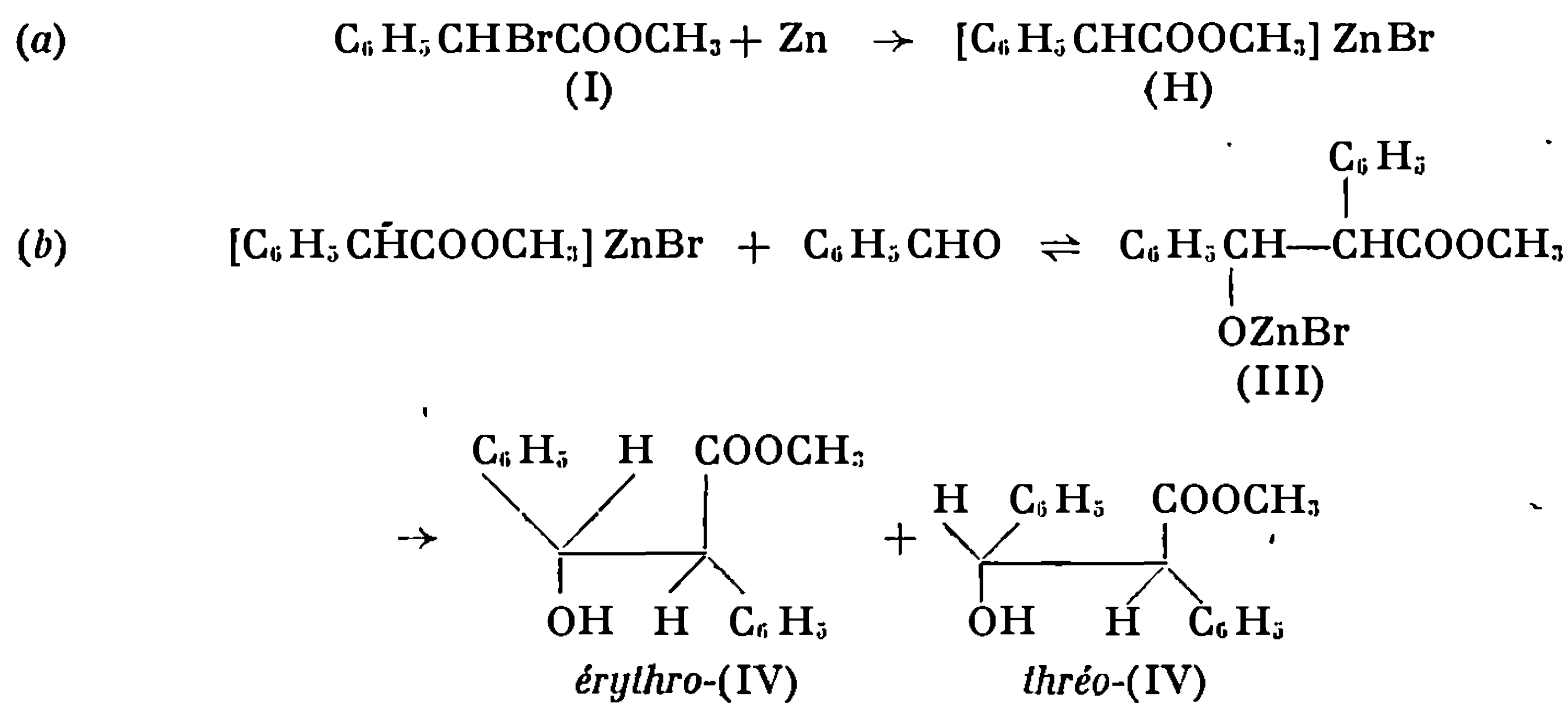
(1) M. Pereyre, G. Colin et J. Valade, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4805.
(2) M. Pereyre, G. Colin et J. Valade, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3358.
(3) M. Pereyre et J. Valade, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 489.
(4) C. R. Childs et K. Bloch, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1630.
(5) J.-P. Quintard et M. Pereyre, Résultats non publiés.
(6) W. P. Neumann, *Die Organische Chemie des Zinns*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1967.
(7) G. Colin, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Bordeaux, 1967.
(8) I. F. Lutsenko et S. V. Ponomarev, *Zh. Obsch. Khim.*, 31, 1961, p. 2025.
(9) I. F. Lutsenko, Y. I. Baukov, G. S. Burlachenko et B. N. Khasapov, *J. Organometal. Chem.*, 5, 1966, p. 20.
(10) I. F. Lutsenko, Y. I. Baukov et I. Y. Belavin, *J. Organometal. Chem.*, 17, 1969, P 13.

(*Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire de Chimie
des Composés organiques
du Silicium et de l'Étain,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence du solvant sur l'interaction du benzaldéhyde et de l'α-bromophénylacétate de méthyle en présence de zinc (réaction de Reformatsky).* Note (*) de M. Bogdan Kurtev, Mlle Margarita Mladenova et M. Blagoï Blagoev, présentée par M. Henri Normant.

Des essais comparatifs sont faits pour étudier l'effet du solvant sur un exemple de la réaction de Reformatsky. Dans le diméthylsulfoxyde, la réaction est sous contrôle thermodynamique. Dans des solvants moins polaires, la réversibilité est moins prononcée. L'isomère *thréo* est toujours prédominant.

Le but du présent travail est d'établir l'influence de solvants de polarité différente sur le déroulement de la réaction entre l'α-bromophénylacétate de méthyle et le benzaldéhyde en présence de zinc et sur le rapport des deux hydroxyesters diastéréoisomères.



Jacques et coll. ont constaté pour le même exemple que dans le benzène, à la température d'ébullition au cours d'une heure, le rapport thréo/érythro est 76/24 ([1]), ce rapport étant le même pour les esters éthyliques ([2]). En utilisant la technique en deux temps (préparation préalable du réactif de Reformatsky dans le méthylal, Gaudemar et Gaudemar-Bardone [([3]), ([4])] ont trouvé pour la réaction entre les α-bromobutyrates et l'acétophénone, que la quantité de l'isomère *érythro* augmente avec l'abaissement de la température, tandis que si l'on prend le benzaldéhyde le changement est insignifiant. Parallèlement, ces auteurs montrent que la réaction passe sous contrôle cinétique sans intervention du facteur équilibre, soit avec les composés de départ, soit entre les diastéréoisomères eux-mêmes. D'autre part, Jacques et coll. ([5]) ont établi que dans la réaction entre l'α-bromopropionate de méthyle et une cétone aromatique en présence de zinc en milieu benzénique il existe un équilibre, ce qui n'est pas le cas lorsque la réaction est effectuée avec un aldéhyde aromatique. Récemment ont été publiés certains résultats concernant l'effet des différents solvants sur le rapport des hydroxyesters diastéréoisomères obtenus à partir des α-bromobutyrates

et du benzaldéhyde ou de l'acétophénone ([4]). Dans tous les cas, une augmentation de l'isomère *érythro*, parallèle à l'accroissement de la polarité du solvant, est constatée. Cela vient corroborer certaines considérations précédentes [([6]), ([7])] concernant l'influence du milieu et du cation dans les réactions aldoliques.

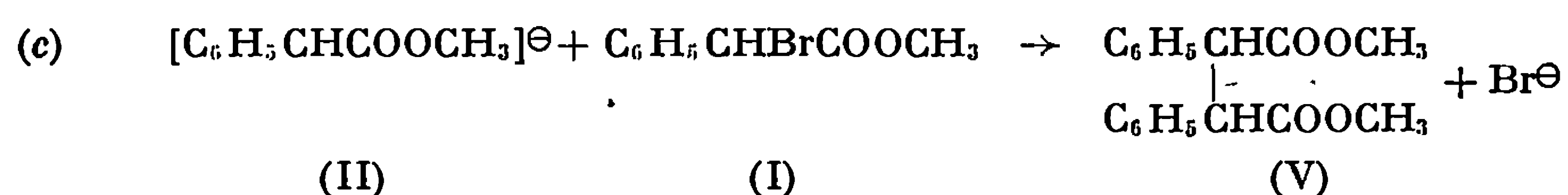
Nous avons effectué la réaction suivant la méthode classique de Reformatsky dans quelques solvants différents, toutes les conditions étant identiques — proportion des substances, concentration (environ 1,8 molaire), température (45°), durée (10 et 60 mn), atmosphère d'azote. Les résultats sont consignés au tableau I.

TABLEAU I.

Solvant.	Rdt des esters (IV) (%). 10 mn.	60 mn.	*Érythro : thréo.* 10 mn.	60 mn.
a. Benzène	79	98	49 : 51	49 : 51
b. Méthylal	93	91	48 : 52	48 : 52
c. Dioxanne	81	87	41 : 59	34 : 66
d. DME	86	86	43 : 57	32 : 68
e. THF	92	83	38 : 62	30 : 70
f (*). DMSO	55	45	33 : 67	33 : 67

(*) Dans ce cas, on a isolé de l'ester diphénylsuccinique à 20 % (10 mn) et à 27 % (60 mn).

On voit que le rendement varie très peu avec une prolongation du temps de 10 à 60 mn, à l'exception de l'essai en milieu benzénique. Dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) une réaction secondaire a lieu — la formation de l'ester méthylique de l'acide *méso*-diphénylsuccinique (V). Ceci pourrait être une des causes de la baisse du rendement en hydroxyesters dans ce solvant.



A notre connaissance une pareille duplication dans les conditions de Reformatsky n'est pas décrite. De toute évidence elle est due au processus (*c*) qui serait favorisé par le DMSO, solvant aprotique polaire. L'accroissement de l'ester (V) avec le temps peut être expliqué par la réversibilité du stade aldolique (*b*) dans ce solvant — le réactif (II) réagit avec l'ester (I) présent dans le mélange réactionnel jusqu'à la consommation complète du bromophénylacétate de méthyle.

Le rapport des diastéréoisomères a été déterminé par les signaux des protons phényliques (spectres de RMN) qui ont des déplacements chimiques différents pour les deux isomères ([8]). Il est à remarquer que dans le benzène et le méthylal la réaction n'est pas stéréosélective. Cela diffère du résultat

communiqué par Jacques et coll. ([1]) (*voir* plus haut). La seule différence des conditions est que notre réaction est conduite à 45° et non à l'ébullition. Un pareil changement de la stéréosélectivité de la réaction de Reformatsky avec la température, sous contrôle cinétique, a été déjà signalé [([9]), ([3])].

Dans certains solvants (benzène, méthylal, DMSO) le rapport des isomères ne dépend pas de la durée de la réaction, tandis que dans d'autres — diméthoxyéthane (DME), dioxanne, tétrahydrofuranne (THF) — l'isomère *thréo* augmente avec le temps. L'isomérisation pourrait se réaliser aussi bien par épimérisation directe entre les diastéréoisomères qu'à travers les composés de départ, c'est-à-dire par réversibilité du processus (*b*). L'accroissement progressif de l'isomère *thréo* indique que celui-ci est thermodynamiquement plus stable.

Afin de préciser les causes de cette isomérisation et le comportement différent du mélange réactionnel dans les solvants choisis, nous avons étudié la réversibilité du stade aldolique (*b*). Pour accéder à l'alcoolate (III), on a fait réagir un des isomères (IV) pur avec une quantité équivalente (pour le groupe OH) du réactif zincique du bromoacétate d'éthyle, obtenu en solution selon ([10]). Trois solvants ont été utilisés — d'une polarité forte (DMSO), moyenne (DME) et faible (benzène). Après une heure à 45°, la concentration étant 1,8 molaire, on hydrolyse et on cherche la présence de benzaldéhyde et de phénylacétate de méthyle. En même temps l'hydroxyester récupéré est analysé spectralement pour établir la proportion des deux isomères. Les résultats sont présentés au tableau II.

TABLEAU II.

Solvant.	Ester de départ.	Hydroxyester récupéré (%).	*Érythro* : *thréo*.	Autres produits identifiés (%). $C_6H_5CH_2COOCH_3$.	C_6H_5CHO.
a. Benzène	*Érythro*-(IV)	91	Inchangé	2,9	1,6
b. DME	»	79	66 : 34	14	11
c. DMSO	»	72	35 : 65	–	19
d. DMSO	*Thréo*-(IV)	69	35 : 65	–	12

Dans le DMSO, si l'on prend au départ l'un ou l'autre des isomères, la quantité de l'hydroxyester récupéré et le rapport *érythro* : *thréo* sont les mêmes — environ 70 % et 35 : 65 respectivement. Le rapport est égal à celui de la synthèse (*voir* le tableau I). Le rendement d'hydroxyesters rétablis est proche aussi à celui de la synthèse, recalculé après soustraction de l'ester diphénylsuccinique (V). Ces données ne laissent aucun doute que la proportion de 35 : 65 correspond à l'équilibre des deux isomères. La diminution sensible de l'hydroxyester après le traitement avec le réactif bromozincique et la quantité considérable de benzaldéhyde isolé ([11]) est une indication sérieuse que l'isomérisation est effectuée par le retour aux réactifs initiaux. Pourtant il n'est pas exclu que parallèlement une épimérisation ait lieu par détachement du proton α dans l'alcoolate (III).

L'essai avec l'alcoolate (III) obtenu de l'*érythro*-IV dans DME a pour conséquence la récupération d'hydroxyesters à 80 %, dont 34 % représentent l'isomère *thréo*. Par chromatographie en phase vapeur on a trouvé dans le mélange réactionnel hydrolysé 14 % de phénylacétate de méthyle et 10 % de benzaldéhyde. De toute évidence ces données témoignent d'une réversibilité partielle sans atteindre le rapport stéréochimique de la synthèse conduite dans le même solvant et pour la même durée (60 mn).

L'*érythro*-IV, après avoir été traité avec l'acétate d'éthyle bromozincique au cours de 60 mn à 45° dans le benzène, est rétabli à 92 % sans présence dans l'isomère *thréo*. La petite quantité de phénylacétate de méthyle (chromatographie en phase vapeur) témoigne d'une réversibilité insignifiante mais existant même dans ce solvant.

L'exemple que nous avons choisi rend possible une certaine comparaison entre la réaction de Reformatsky et celle de Ivanoff. L'interaction que nous venons d'examiner manifeste une tendance à la réversibilité plus prononcée et une stéréosélectivité plus faible que dans la formation de l'hydroxyacide correspondant à partir du magnésien de l'acide phénylacétique et du benzaldéhyde [12]. D'autres recherches sont en cours en vue d'obtenir des informations qui permettraient une comparaison plus générale de la stéréochimie et du mécanisme de ce genre de réactions d'aldolisation.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) J. Canceill, J.-J. Basselier et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1024.
(2) J. Canceill, J.-J. Basselier et J. Jacques, *Ibid.*, 1963, p. 1906.
(3) F. Gaudemar-Bardone et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 403.
(4) F. Gaudemar-Bardone et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2088.
(5) J. Canceill, J. Gabard et J. Jacques, *Ibid.*, 1968, p. 231.
(6) J.-E. Dubois et M. Dubois, *Chem. Commun.*, 1968, p. 1567.
(7) B. Kurtev et C. Kratchanov, *J. Chem. Soc.*, (B), 1969, p. 649.
(8) S. Spassov, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 3631.
(9) M. H. Palmer et J. A. Reid, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 931.
(10) J. Curé et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3244.
(11) Le dosage exact du benzaldéhyde (isolé sous forme de dinitro-2.4 phénylhydrazone, s'est avéré difficile, étant donné la facilité de son oxydation. Cela pourrait expliquer que le bilan ne soit pas tout à fait satisfaisant.
(12) B. Blagoev, *Commun. Dept. Chem., Bulg. Acad. Sci.*, 3, 1970, p. 23.

(Institut de Chimie organique,
Académie bulgare des Sciences,
Sofia 13, Bulgarie.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Produits d'addition d'aldéhydes et de cétones α, β-éthyléniques sur l'amino-2 thiazoline.* Note (*) de M. **Pierre Joly**, Mlle **Catherine Divorne**, et M. **Jean Roggero**, transmise par M. Max Mousseron.

Les aldéhydes et les cétones α, β-éthyléniques se condensent facilement à froid sur l'amino-2 Δ_1-pyrroline.

Nous avons fait réagir l'amino-2 Δ_2-thiazoline sur une série d'aldéhydes et de cétones α, β-éthyléniques pour préparer des hydroxy-7 tétrahydro-2.3.5.6.7-H thiazolo-[3.2-*a*] pyrimidines.

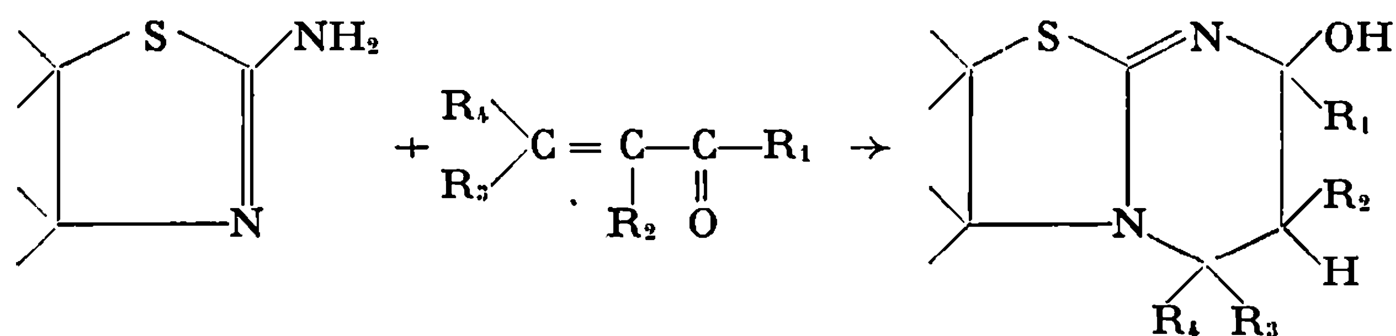
Les modes opératoires utilisés sont ceux décrits par Le Berre et Renault ([1]). Cependant dans le cas de l'acroléine nous avons dû modifier le mode opératoire, celle-ci se polymérisant très rapidement en milieu basique.

Tableau I.

			C.	H.	N.
(I *a*) $CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$:	$C_6H_{10}ON_2S$	calculé %...	45,54	6,37	17,70
		trouvé %...	45,41	6,26	17,73
(II *a*) $CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$:	$C_7H_{12}ON_2S$	calculé %...	48,81	7,02	16,26
		trouvé %...	48,69	7,07	16,15
(III *a*) $CH_3-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$:	$C_7H_{12}ON_2S$	calculé %...	48,81	7,02	16,26
		trouvé %...	49,40	7,10	16,15
(IV *a*) $\Phi-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$:	$C_{12}H_{14}ON_2S$	calculé %...	61,51	6,02	11,95
		trouvé %...	61,61	6,09	11,92
(V *a*) $CH_2=\overset{\overset{CH_3}{\mid}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-H$:	$C_7H_{12}ON_2S$	calculé %...	48,81	7,02	16,26
		trouvé %...	48,81	7,00	16,00
(VI *a*) $(CH_3)_2C=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$:	$C_9H_{16}ON_2S$	calculé %...	53,97	8,05	13,98
		trouvé %...	54,12	8,16	13,85
(VII *a*) $\Phi-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$:	$C_{13}H_{16}ON_2S$	calculé %...	62,87	6,49	11,27
		trouvé %...	62,53	6,46	11,13
(VIII *a*) $\Phi-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\Phi$:	$C_{18}H_{18}ON_2S$	calculé %...	69,64	5,84	9,02
		trouvé %...	69,67	5,84	8,97

5 g d'amino-2 thiazoline sont dissous dans 250 cm³ d'acétone à 10°. Nous ajoutons très lentement (environ 2 h) 3 g d'acroléine dans 50 cm³ d'acétone. Nous laissons 48 h sous agitation. Le liquide est séparé et la masse solide restant au fond du ballon mise à reflux dans 200 cm³ de méthanol. La majeure partie de cette masse est insoluble. Par concentration de la

solution méthanolique le composé d'addition cristallise. Le rendement est très faible (12%) alors que dans les autres cas il est d'environ 70 %.



Le tableau I rassemble les aldéhydes ou les cétones α, β-éthyléniques réagissant avec l'amino-2 thiazoline, la formule brute de l'adduit et les microanalyses.

Les spectres d'absorption ultraviolette présentent tous une bande vers 208 nm. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés dans le chloroforme. Ils présentent entre 3 000 et 3 300 cm^{-1} une bande que l'on peut attribuer à la présence du groupe hydroxyle associé par liaison intermoléculaire et vers 3 600 cm^{-1} une fine bande caractéristique du groupe hydroxyle libre.

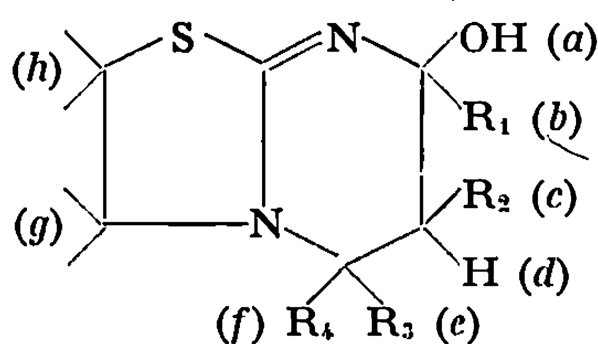


TABLEAU II.

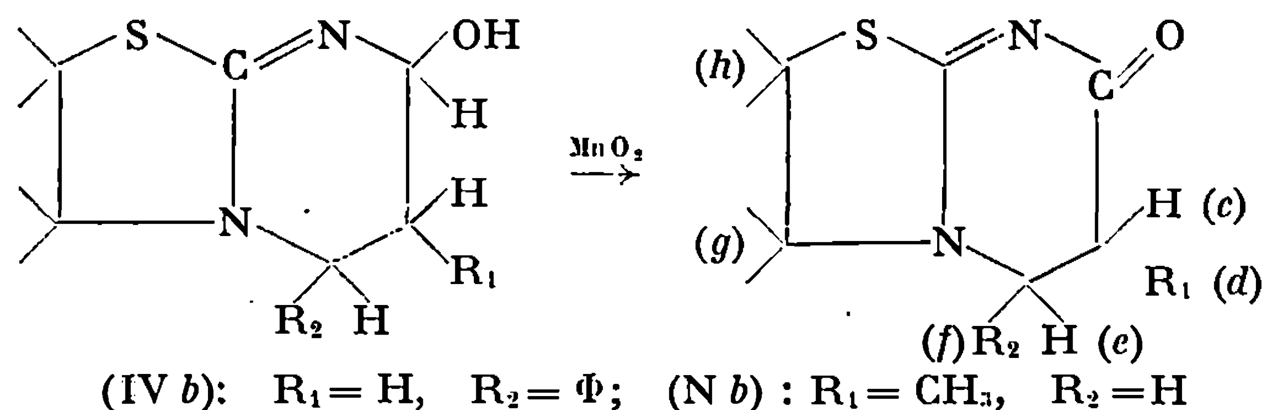
	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	
(I a)	6,85 s	R_1=H	R_2=H	–	R_3=H	R_4=H	–	–	–
		4,95 t	1,85		–	3,2 m	3,1 m	3,5 m	
(H a)	6,3 s	R_1=CH_3	R_2=H	–	R_3=H	R_4=H	–	–	–
		s = 1,45	1,8 m		3,2 m		3,1 m	3,5 m	
(III a)	6,9 s	R_1=H	R_2=H	–	R_3=CH_3	R_4=H	–	–	–
		4,98 t	1,7 m		1,2 d	–	3,1 m	3,7 m	
(IV a)	5,5 s	R_1=H	R_2=H	–	R_3=Φ	R_4=H	–	–	(*)
		5 t	2 m		7,25 m	4,4 m	3 m	3,4 m	
(V a)	6,4 s	R_1=H	R_2=CH_3	–	R_3=H	R_4=H	–	–	–
		4,55 d	0,95 d	1,85 m	3 m		3,1 m	3,5 m	
(VI a)	5,2 s	R_2=CH_3	R_2=H	–	R_3=CH_3	R_4=H	–	–	(*)
		1,37 s	1,8 m		1,2 s	1,4 s	3 s	3,5 m	
(VII a)	5 s	R_1=CH_3	R_2=H	–	R_3=Φ	R_4=H	–	–	(*)
		1,5 s	1,8 m	1,8 m	7,2 s	4,4 m	2,9 m	3,3 m	
(VIII a)	–	R_1=Φ	R_2=H	–	R_3=Φ	R_4=H	–	–	(*)
		7,3 m	2,25 m		7,2 s	5 m	2,9 m	3,3 m	

s : singulet; t : triplet; d : doublet; m : multiplet.
(*) *c*, *d*, *e*, donnent système ABX.

Vers 1610 cm^{-1} nous observons une forte bande attribuée à la double liaison C=N. Les résultats de RMN sont rassemblés dans le tableau II.

Tétrahydro-2.3.5.6 *thiazolo*-[3.2-*a*] *pyrimidinones*-7. — Les produits (I*a*), (III*a*), (IV*a*), (V*a*), sont des alcools secondaires présentant une double liaison C=N en *a*, donc facilement oxydables. L'oxydation se fait par le bioxyde de manganèse en milieu chloroformique.

La solution est filtrée, et évaporée à sec. Par recristallisation dans l'acétone nous obtenons les tétrahydro-2.3.5.6 thiazolo-[3.2 *a*] pyrimidinone-7. Nous avons pu ainsi préparer les composés (IV*b*) et (V*b*).



(IV *b*): R_1= H, R_2= Φ; (N *b*) : R_1= CH_3, R_2 =H

Les microanalyses sont données ci-dessous :

		C.	H.	N.
(IV *b*)	calculé %	62,04	5,20	12,05
	trouvé %	61,99	5,16	12,05
(V *b*)	calculé %	49,38	5,92	16,45
	trouvé %	49,47	6,06	16,28

Les spectres ultraviolets présentent un maximum d'absorption à 252 nm pour (V*b*) et 258 nm pour (IV*b*) (solvant : méthanol).

En infrarouge on note la disparition de la bande OH et dans la région 1500-1700 cm^{-1} le déplacement de la bande C=N de 1640 à 1525 cm^{-1}, ainsi que l'apparition d'une bande à 1695 cm^{-1} attribuable au carbonyle.

L'oxydation de l'alcool secondaire en cétone entraîne une simplification du spectre RMN de ces composés (tableau III).

TABLEAU III.

	c.	*d.*	*e.*	*f.*	*g.*	*h.*	
(VI *b*)	–	R_1 =H	–	R_2 =Φ	–	–	(*)
	2,85 m		4,6 m	7,25 m	3,25 m	3,6 m	
(V *b*)	–	R_1 =CH_3	–	R_2 =H	–	–	
	2,6 m	1,2 d	3,3 m		3,3 m	3,7 m	

(*) *c, d, e* donnent système ABX.

(*) Séance du 7 septembre 1970.

(1) LE BERRE et RENAULT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3146.

(*C. S. U.*,
33, *rue Louis-Pasteur*, 84-*Avignon*,
Vaucluse
et *Laboratoire associé au C. N. R. S. n°* 126,
Structure et réactivité,
en Chimie hétérocyclique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cinétiques d'époxydation d'oléfines bicycliques à jonction* trans *par l'acide paranitroperbenzoïque.* Note (*) de MM. Jean Itier, Michel Tournaire et André Casadevall, transmise par M. Max Mousseron.

Dans le cadre d'un travail ayant pour but d'étudier l'influence d'un substituant en position -9 (jonction) sur la réactivité des Δ^1 et Δ^2-octalines, nous avons effectué les cinétiques d'époxydation des octalines-1, octaline-2 et méthyl-9 octaline-2. Les paramètres thermodynamiques permettent d'envisager une étude mécanistique de l'état de transition.

Il est bien connu que l'oxydation des oléfines par les peracides conduit généralement avec d'excellents résultats aux époxydes correspondants. La généralité de cette réaction la rend particulièrement intéressante à examiner sous l'angle de la réactivité en fonction de la position de la double liaison et des substituants (encombrement stérique, effets polaires).

Nous nous sommes donc proposé d'aborder cette étude en prenant pour modèle les bicyclo-[4.4.0] décènes *trans* (octalines) substituées en position -9. Les oléfines ayant donné lieu à une étude cinétique sont les Δ^1 et Δ^2-octalines *trans* et la méthyl-9 octaline-2 *trans*. Ce travail sera complété par la synthèse des Δ^1 et Δ^2-octalines pour lesquelles le substituant en position-9 sera : Cl, F, CN, $CO_2C_2H_5$, $COCH_3$, CH_3, $CH(CH_3)_2$ et par l'étude cinétique de leur réaction d'époxydation.

Mode opératoire. — Les mesures cinétiques ont été effectuées en suivant analytiquement la disparition du peracide dans le milieu par un dosage iodométrique [(1), (2)]. Parmi les peracides utilisés pour l'époxydation des liaisons éthyléniques, notre choix s'est fixé sur l'acide paranitroperbenzoïque car il est très stable à l'état solide (n'entraîne pas de réactions secondaires) et sa réactivité est supérieure à celle des autres peracides. Le solvant utilisé est l'éther éthylique qui permet d'effectuer des mesures cinétiques reproductibles à différentes températures (5, 15 et 25°C). Dans les solvants aprotiques ou indifférents (benzène, chloroforme, etc.) les cinétiques sont trop rapides et ne peuvent être ainsi suivies correctement par dosage volumétrique.

L'équation cinétique du deuxième ordre [(3), (4)] a été programmée (« Olivetti » : Programma 101) et mise sous la forme $y = k_2 t + \varepsilon$.

Le dépouillement de la droite est effectué par la méthode des « moindres carrés » :

$$y = \frac{1}{a-b} \operatorname{Log} \frac{V_b}{V_a} \frac{V_a^t}{V_b - V_a + V_a^t},$$

où :

— a et b sont respectivement les concentrations molaires en peracide et en oléfine au temps $t = 0$;

— V_a et V_b représentent les volumes de $S_2O_3Na_2$ correspondant à la quantité de peracide et d'oléfine dans le milieu au temps $t = 0$.

— V_a^t est le volume de $S_2O_3Na_2$ correspondant à la quantité de peracide restant dans le milieu au temps t de la cinétique.

On obtient ainsi directement la valeur de la pente k_2. Les valeurs de k_2 sont reproductibles à moins de 3 %. Les mesures sont effectuées dans un bain thermostaté à 5, 15 et 25 ± 0,1°C et poursuivies pendant l'intervalle de trois demi-vies.

TABLEAU I.

$k_2\,10^4$ l.mole^{-1}.s^{-1} (*).

Oléfine.	t°C ± 0,1. 5°C.	15°C.	25°C.
Cyclohexène	–	14,9	34,5
Δ^1-octaline (*trans*)	7,99	21,5	50
Δ^2-octaline (*trans*)	–	18,4	48,1
Méthyl-9 Δ^2-octaline (*trans*)	3,86	9,99	23,9
Diméthyl-4.5 cyclohexène	–	12,0	–

(*) Valeurs moyennes pour trois cinétiques.

Résultats et interprétations. — Les constantes de vitesse bimoléculaires k_2 exprimées en l.mole^{-1}.s^{-1} ont été déterminées par la méthode décrite précédemment et sont rapportées en même temps que celles du cyclohexène et du diméthyl-4.5 cyclohexène dans le tableau I.

Des valeurs de k_2, nous pouvons établir une comparaison entre les Δ^2-octalines, le cyclohexène et son homologue substitué en -4.5. Les valeurs de k_2 à 15°C pour les quatre oléfines suivent la séquence croissante :

$$k_{2\,\text{méthyl-9}\,\Delta^2} < k_{2\,\text{diméthyl-4.5 cyclohexène}} < k_{2\,\text{cyclohexène}} < k_{2\,\Delta^2}$$

et mettent en évidence l'importance de l'encombrement stérique provoqué par le groupe méthyle dans la méthyl-9 Δ^2-octaline mais elles rendent compte aussi des mobilités structurales de ces oléfines. En effet, l'interconversion des formes croisées du cyclohexène et du diméthyl-4.5 cyclohexène [5] par l'intermédiaire de formes bateaux peut expliquer la diminution de réactivité de ces oléfines par rapport à la structure rigide de la Δ^2-octaline *trans*.

La séquence donnée précédemment s'explique à la fois par l'encombrement stérique des méthyles et par la mobilité conformationnelle du squelette cyclohexénique. Il en résulte une compétition entre ces deux facteurs, le facteur stérique étant prépondérant.

La réactivité plus élevée de l'octaline-1 par rapport à l'octaline-2 nous paraît essentiellement due à une différence de tension de cycle entre ces deux oléfines rigides. En effet, la formation de l'intermédiaire réactionnel

— fixation du peracide sur la double liaison — provoque un relâchement plus grand de la tension cyclique dans l'octaline-1 que dans l'octaline-2.

Dans le tableau II, nous avons rassemblé les paramètres d'activation d'époxydation des oléfines par l'acide *p*-nitroperbenzoïque dans l'éther éthylique ($t = 15^{o}C$).

TABLEAU II.

Paramètres thermodynamiques de l'époxydation des octalines trans.

Oléfines.	$\Delta G^{\neq}$ (*).	E_a.	$\Delta H^{\neq}$.	$\Delta S^{\neq}$.	$k_2.10^4$ (l.M^{-1}.s^{-1}).
Octaline-2	20,4	16,4	15,8	—16,1	18,4
Octaline-1	20,3	15,1	14,6	—20,0	21,5
Méthyl-9 octaline-2	20,8	15,1	14,5	—21,6	9,99
Cyclohexène	20,6	14,3	13,7	—23,7	14,9

(*) $\Delta G^{\neq}$, E_a, $\Delta H^{\neq}$ en kcal.M^{-1}.d^{-1} à ± 0,5 kcal; $\Delta S^{\neq}$ en u.e. à ± 1,5 u. e.

Les valeurs relativement élevées de l'énergie d'activation mettent en évidence la participation du solvant basique, soit dans la formation d'un complexe peracide-solvant (6), soit dans la solvatation de l'état de transition (où de l'oléfine) (7). De plus, les valeurs de l'entropie d'activation (8) sont compatibles avec une étape déterminant la vitesse faisant intervenir aussi bien une cycloaddition dipolaire-1.3 du peracide : mécanisme de Kwart (9) qu'une addition -1.1 du type de Bartlett (10). En effet, dans la forme dipolaire-1.3 , la distribution électronique π est pratiquement identique à celle de la forme liée intramoléculairement du peracide (11).

Cependant, il serait plus probable, comme l'indiquent B. Plesnicar et coll [(6), (11)] que le mécanisme réactionnel de l'époxydation de telles oléfines passe, en milieu polaire Et_2O, par un état de transition de type dipolaire 1.3.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

(1) M. MAYNADIER, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 506.
(2) B. H. LYNCH et K. M. PAUSACKER, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1525.
(3) J. BOESEKEN et J. STUURMAN, *Rec. Trav. chim.*, 56, 1937, p. 1034.
(4) S. HEDVEDEV et O. BLOKH, *J. Phys. chem. U. R. S. S.*, 4, 1933, p. 721.
(5) R. RICKBORN et SCHIOW-YUEH-LWO, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2212.
(6) R. KAVCIC et B. PLESNICAR, *J. Org. Chem.*, 35 (6), 1970, p. 2033.
(7) R. CURCI, R. A. DIPRETE, J. O. EDWARDS et G. MODENA, *J. Org. Chem.*, 35 (3), 1970, p. 740.
(8) F. FREEMAN et N. J. YMACHIKA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, *p.* 3730.
(9) H. KWART et D. M. HOFMANN, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 419.
(10) P. D. BARTLETT, *Rec. Chem. Progr.*, 18, 1957, p. 111.
(11) A. AZMAN, B. BORSTNICK et B. PLESNICAR, *J. Org. Chem.*, 34 (4), 1969, p. 971.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 82,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, 34-*Montpellier,*
Hérault.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement d'esters de phlei-xanthophylle de* Nocardia kirovani ([1]). Note ([*]) de Mme **Marie-Jeanne Vacheron**, MM. **Noël Arpin** et **Georges Michel**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'analyse de la pigmentation d'une bactérie, *Nocardia kirovani*, a révélé l'existence de divers pigments caroténoïdiques dont l'un, majeur, se présente sous forme de composé glucosidique estérifié (I). C'est la première fois, semble-t-il, qu'un tel complexe pigmentaire naturel est signalé.

Bien que de nombreuses espèces de *Nocardia* présentent une coloration variant du jaune clair au rouge brun, peu d'études ont été réalisées pour déterminer la nature de leurs pigments. O. R. Brown et J. B. Clark ([2]) ont isolé de *Nocardia corallina* un mélange pigmentaire rouge renfermant de l'azote. Après fractionnement du mélange par chromatographie, J. L. Stees et coll. ([3]) attribuent au constituant principal une structure semblable à celle du chromophore des actinomycines.

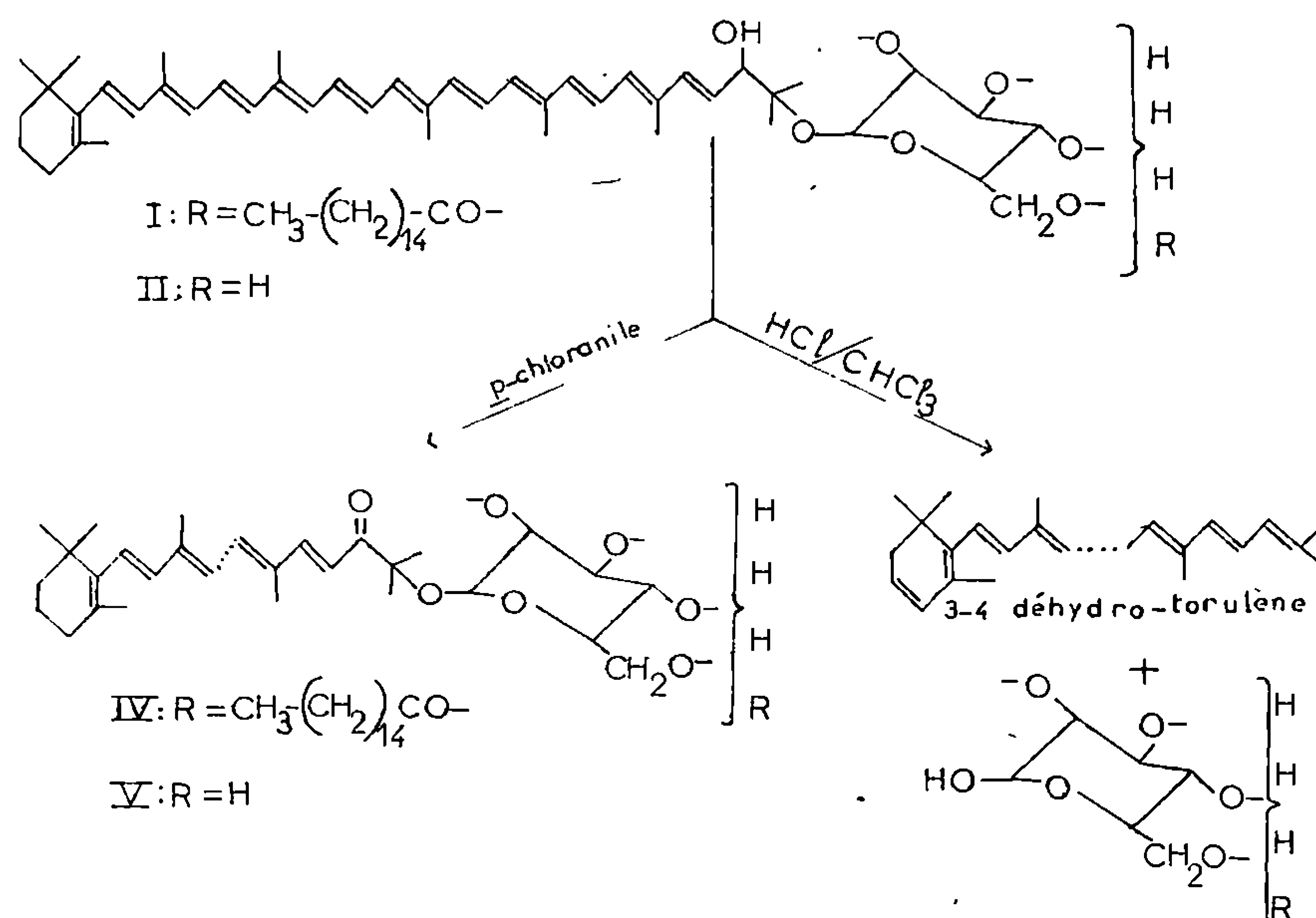
Les pigments de *Actinomadura* (*Nocardia*) *pelletieri* et *Actinomadura maduræ* ont été étudiés par N. N. Gerber ([4]) : plusieurs composés ont été séparés et une structure dérivée de la prodigiosine leur a été attribuée. Dans les mycobactéries, taxinomiquement proches des *Nocardia*, deux glucosides de caroténoïdes ont été isolés et caractérisés : S. Hertzberg et S. Liaaen-Jensen ([5]) ont identifié la phlei-xanthophylle et la 4-céto-phlei-xanthophylle dans *Mycobacterium phlei* souche Vera. Dans un tel contexte il nous a donc paru intéressant de rechercher la nature des pigments de *Nocardia kirovani*, espèce à la coloration particulièrement intense.

Après croissance pendant deux semaines sur milieu de Sauton, le mycélium présente une couleur rouge vif : la fraction liposoluble obtenue après trois extractions par le mélange alcool-éther 1 : 1 donne par chromatographie sur colonne de nombreux composés mineurs colorés. La pigmentation rouge résiduelle des bacilles est ensuite extraite par le chloroforme; par chromatographie sur couches minces de gel de silice on met en évidence un composé principal rouge orangé de R_f 0,25 dans le solvant chloroforme-méthanol 19 : 1. Son spectre visible enregistré dans l'acétone présente un profil caractéristique de caroténoïde avec un pic intense à 478 nm et de deux autres pics plus faibles à 455 et 508 nm. Par chromatographie circulaire sur papier imprégné de kieselguhr (« Schleicher et Schull » n° 287) ([6]), il se comporte comme un composé fortement polaire, R_f 0,60 dans le solvant benzène-acétone 70 : 30. Le pigment est alors saponifié à 25° par une solution 0,4 N de potasse méthanolique sous atmosphère d'azote, à l'obscurité. Après neutralisation on sépare des acides gras qui sont méthylés et analysés par chromatographie gaz-liquide : l'acide palmitique repré-

sente 50 % de l'ensemble, le reste est constitué par des acides à 12, 14, 18 atomes de carbone. La fraction colorée est chromatographiée sur papier imprégné de Kieselguhr et donne une bande de R_f 0,20 dans le solvant benzène-acétone 70 : 30. La polarité du pigment a fortement augmenté par saponification, le produit saponifié possède le même spectre et le même comportement chromatographique qu'un caroténoïde glucosidique, la phlei-xanthophylle de *M. phlei* ([7]).

La présence de glucose dans le pigment de *N.kirovani* a été confirmée par hydrolyse chlorhydrique en milieu chloroformique du produit saponifié (II). La phase aqueuse de l'hydrolysat renferme du glucose identifié par chromatographies sur couches minces de gel de silice imprégné de NaH_2PO_4 0,2 M ([8]). La phase chloroformique contient le pigment qui a perdu son caractère fortement polaire initial, R_f 0,44 par chromatographie sur papier imprégné de kieselguhr dans hexane-acétone 97 : 3; d'autre part, le spectre visible indique un déplacement du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde $\Delta\lambda_{max} = 12$ nm. Le composé obtenu présente les caractéristiques spectrales et chromatographiques du 3, 4-déhydrotorulène également produit dans les mêmes conditions à partir de la phlei-xanthophylle ([5]).

Le traitement par le chloroforme acide provoque la coupure de la liaison osidique et l'élimination de l'hydroxyle allylique en 2′ avec addition d'une double liaison au chromophore (schéma) ([5]).



Le même traitement effectué sur le pigment initial (I) conduit également au 3, 4-déhydrotorulène et à des esters de glucose. La présence d'un hydroxyle libre en 2′ sur le caroténoïde non saponifié est confirmée par

oxydation avec le *para*-chloranile en présence d'iode et à la lumière (schéma). L'hydroxyle allylique est transformé en cétone ([0]) et le pigment saponifié (II) donne la 2'-céto-phlei-xanthophylle (V) identifiée par comparaison du comportement chromatographique et des propriétés spectrales avec le composé authentique (R_f 0,50 sur papier imprégné de kieselguhr dans le solvant benzène-acétone 70 : 30). Le pigment initial (I) fournit des esters de la 2'-céto-phlei-xanthophylle (IV). Les acides gras sont donc fixés sur la molécule de glucose et non sur le groupement hydroxyle 2' du caroténoïde.

Le caractère fortement polaire du pigment indique un nombre assez faible d'hydroxyles du glucose estérifiés. Il est possible de préciser le nombre de groupements OH libres par une étude de la cinétique de l'acétylation : celle-ci est effectuée par l'anhydride acétique en milieu pyridinique; des prélèvements sont effectués après différents temps de réaction et chromatographiés sur papier imprégné de Kieselguhr dans hexane-acétone 85 : 15. Quatre acétates sont ainsi mis en évidence, ce qui indique la présence de quatre hydroxyles libres dans le composé initial. Le pigment est donc un mélange de monoesters d'un même caroténoïde, le plus important étant le palmitate de phlei-xanthophylle (I).

Il faut noter que certaines cultures plus âgées de *Nocardia kirovani* synthétisent également de faibles quantités d'un autre pigment inséparable du composé précédent par chromatographie mais dont les peracétates présentent des propriétés d'adsorption différentes. Ce composé mineur a été identifié à un mélange d'esters de 4-céto-phlei-xanthophylle, caroténoïde également trouvé dans *M.phlei* ([5]).

Si nous avons mis en évidence dans *N.kirovani* des caroténoïdes déjà isolés de *M.phlei*, c'est la première fois, à notre connaissance, qu'il est signalé des caroténoïdes glucosidiques sous forme d'esters d'acides gras; il est d'ailleurs possible que les pigments de *M.phlei* existent également dans la bactérie sous forme estérifiée, leur étude ayant été effectuée après saponification ([5]). Le rôle des caroténoïdes dans la cellule bactérienne est encore mal connu. Il est généralement admis que ce sont des constituants membranaires ([10]) et Thirkell et Hunter [([11]), ([12])] proposent un modèle de membrane cytoplasmique chez *Sarcina flava* avec la participation de caroténoïdes glucosidiques. Il semble bien, dans le cas de *Nocardia kirovani*, que les pigments identifiés appartiennent à la paroi cellulaire ([13]), leur rôle en tant que constituants pariétaux restant à définir.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

([1]) 19e communication sur les constituants des *Nocardia*, 18e communication, *voir* référence ([13]).

([2]) O. R. Brown et J. B. Clark, *J. Bacteriol.*, 92, 1966, p. 1844.
([3]) J. L. Stees, O. R. Brown et R. D. Grigsby, *Microbiol.*, 2, 1969, p. 199.
([4]) N. N. Gerber, *Appl. Microbiol.*, 18, 1969, p. 1.
([5]) S. Hertzberg et S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 15.

([6]) A. Jensen et S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 1863.
([7]) M. K. Eimhjellen nous a procuré une souche de *M. phlei* Vera, pour l'obtention de la phlei-xanthophylle et de la 4-céto-phlei-xanthophylle.
([8]) M. Lato, B. Brunelli, G. Ciuffini et T. Mezzetti, *J. Chromatog.*, 39, 1969, p. 407.
([9]) S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1166.
([10]) R. H. C. Strang, *Ph. D. Thesis*, St Andrews University, 1968.
([11]) D. Thirkell et M. I. S. Hunter, *J. Gen. Microbiol.*, 58, 1969, p. 289.
([12]) D. Thirkell et M. I. S. Hunter, *J. Gen. Microbiol.*, 58, 1969, p. 293.
([13]) M. Guinand, M. J. Vacheron et G. Michel, *F. E. B. S. Lett.*, 6, 1970, p. 37.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté des Sciences
de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918
69-Villeurbanne, Rhône
et *Laboratoire de Mycologie*
associé au C. N. R. S.,
Service de Phylochimie,
Faculté des Sciences
de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Faciès microfractographiques de carbures réfractaires : cas des carbures* TiC *et des alliages* WC-Co. Note (*) de MM. **Jean-Louis Chermant, Michel Coster** et **Alfred Deschanvres**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des examens microfractographiques d'échantillons de TiC et WC-Co rompus dans différentes conditions ont été effectués au microscope électronique par l'intermédiaire des repliques vernis-carbone. Les faciès et les modes de rupture de ces différents matériaux ont été ainsi étudiés en fonction de la taille des cristaux de carbure.

Il nous a semblé intéressant de compléter les études de flexion, de compression et de microdureté précédemment entreprises sur les carbures de titane et de tungstène [([1]) à ([4])] par des examens microfractographiques de surfaces de cassures pour en déterminer les faciès et tenter d'élucider les causes des ruptures qui affectent les matériaux réfractaires de ce type.

Les observations microfractographiques au microscope électronique ont été conduites par la technique L. P. M. vernis-carbone ([5]) dans sa mise en œuvre dérivée du procédé du « fax-film » ([6]). Ces observations ont porté : 1° sur des plaquettes de $TiC_{0,85}$ rompues par flexion à différentes températures, entre 20 et 1100°C, et sur des plaquettes de WC-Co rompues par flexion à température ambiante [([2]), ([4])]; 2° sur des échantillons de TiCx de différentes stœchiométries ($0,52 < x < 0,97$), cassés par choc thermique; 3° sur des enclumes en WC-Co à 6 % en poids de Co, utilisées dans des dispositifs de compression, et rompues généralement après un certain nombre d'essais conduits jusqu'à la pression de 120 kbars, à température ambiante.

Les études microfractographiques des plaquettes en WC-Co ont été effectuées sur des échantillons de différentes granulométries, déterminées au laboratoire par analyse linéaire ([3]), et dont le pourcentage en cobalt variait de 3 à 30 % en poids.

Alliage WC-Co. — Les observations donnent les résultats suivants : il n'y a pas de différence notable entre les faciès de rupture, à température ambiante, des plaquettes de WC-Co rompues par flexion et des enclumes de compression, et ceci quel que soit le pourcentage en cobalt des plaquettes étudiées; par cette méthode d'examen il n'a pas été mis en évidence de glissements dans la phase carbure et dans le cobalt. En revanche on a noté

la présence sur les répliques de nombreuses particules extraites, le plus souvent identifiées par diffraction des électrons comme étant du cobalt.

Le paramètre le plus important qui semble déterminer le type de rupture est le diamètre des cristaux de carbure. En effet, tant que ces cristaux ont un diamètre inférieur à 3 μm, la rupture est constituée essentiellement par des décohésions de type intergranulaire; lorsqu'il apparaît dans un échantillon donné des cristaux de carbure de tungstène dont le diamètre

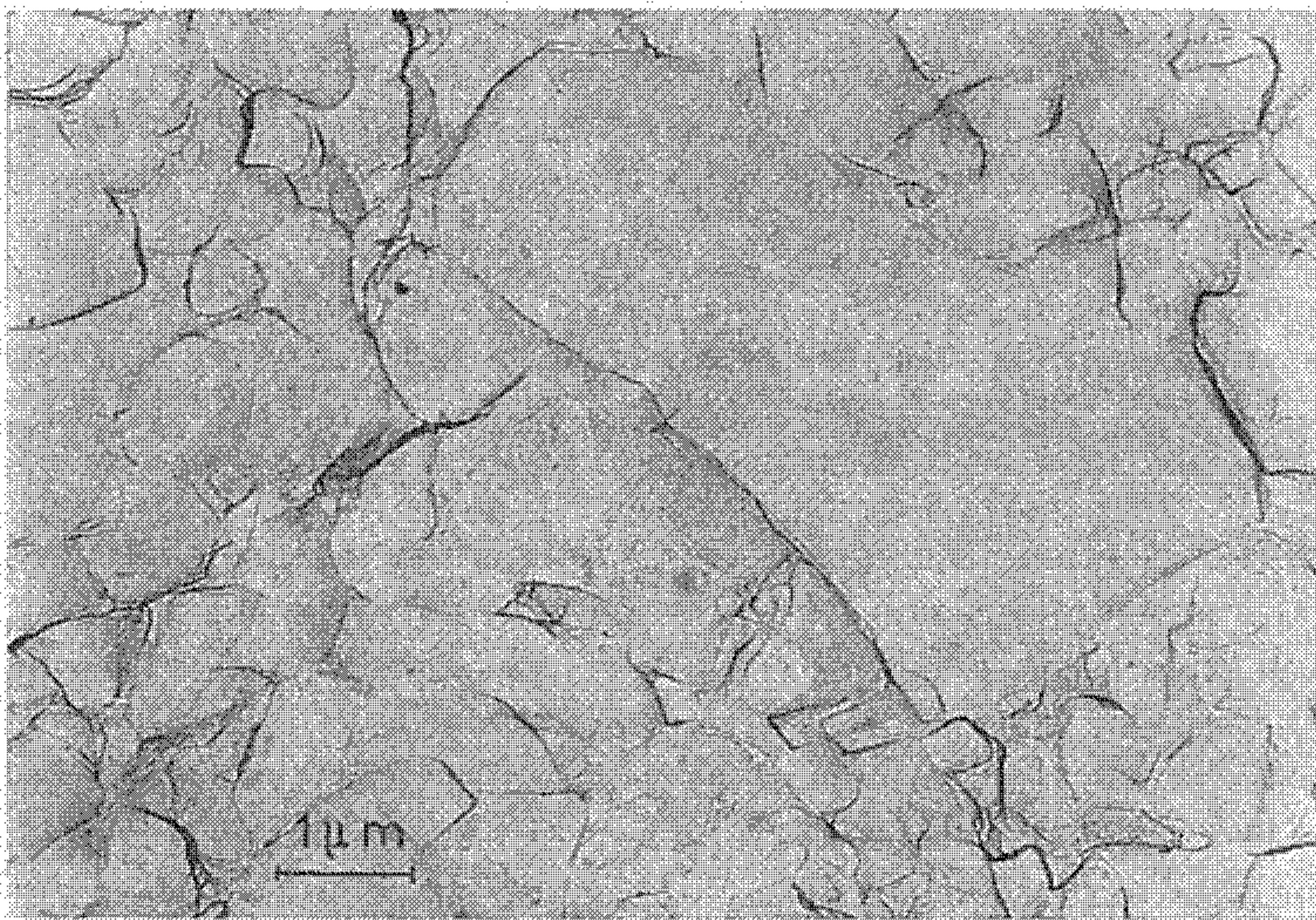


Fig. 1. — Enclume en WC-Co 6 % poids rompue après des essais de compression.

est supérieur à 5 μm environ, on observe deux types de rupture : une rupture par décohésion intergranulaire, une rupture fragile par clivages avec des rivières. Dans certains cas on observe sur les très gros cristaux une surface parfaitement lisse sans aucun motif caractéristique, ce qui constitue un faciès tout à fait particulier (*fig.* 1). Quant à la phase cobalt, elle se déforme dans tous les cas par cisaillement avec apparition de cupules ductiles plus ou moins étendues selon la proportion en cobalt de l'échantillon. Enfin il convient de signaler que dans le cas des enclumes de compression (6 % Co en poids) on a observé exceptionnellement des zones où les plages de rupture dans le cobalt sont anormalement élevées, laissant apparaître seulement quelques cristaux de carbure; la part de la cassure relative au cobalt peut être 10 fois plus élevée que la part volumique moyenne en cet élément de l'enclume. Cette observation met en évidence une propagation préférentielle de la rupture dans la phase cobalt. Ce phénomène a également été mis en évidence par analyse statistique d'échantillons fracturés par flexion [7]. Les cristaux de carbure présents sur la surface de la rupture ne semblent

pas avoir été clivés mais déchaussés, soit du cobalt, soit d'autres cristaux de carbure. Cette observation semble confirmer le mécanisme de rupture proposé par Lind et Persson pour les matériaux de cette espèce ([7]); la décohésion des cristaux de carbure augmente la contrainte dans la phase cobalt jusqu'à sa rupture ductile.

Carbures de titane. — Ces matériaux sont beaucoup plus durs que WC (WC — Hv = 2 000 à 2 200 kg/mm^2, TiC — Hv = 2 800 à 3 200 kg/mm^2

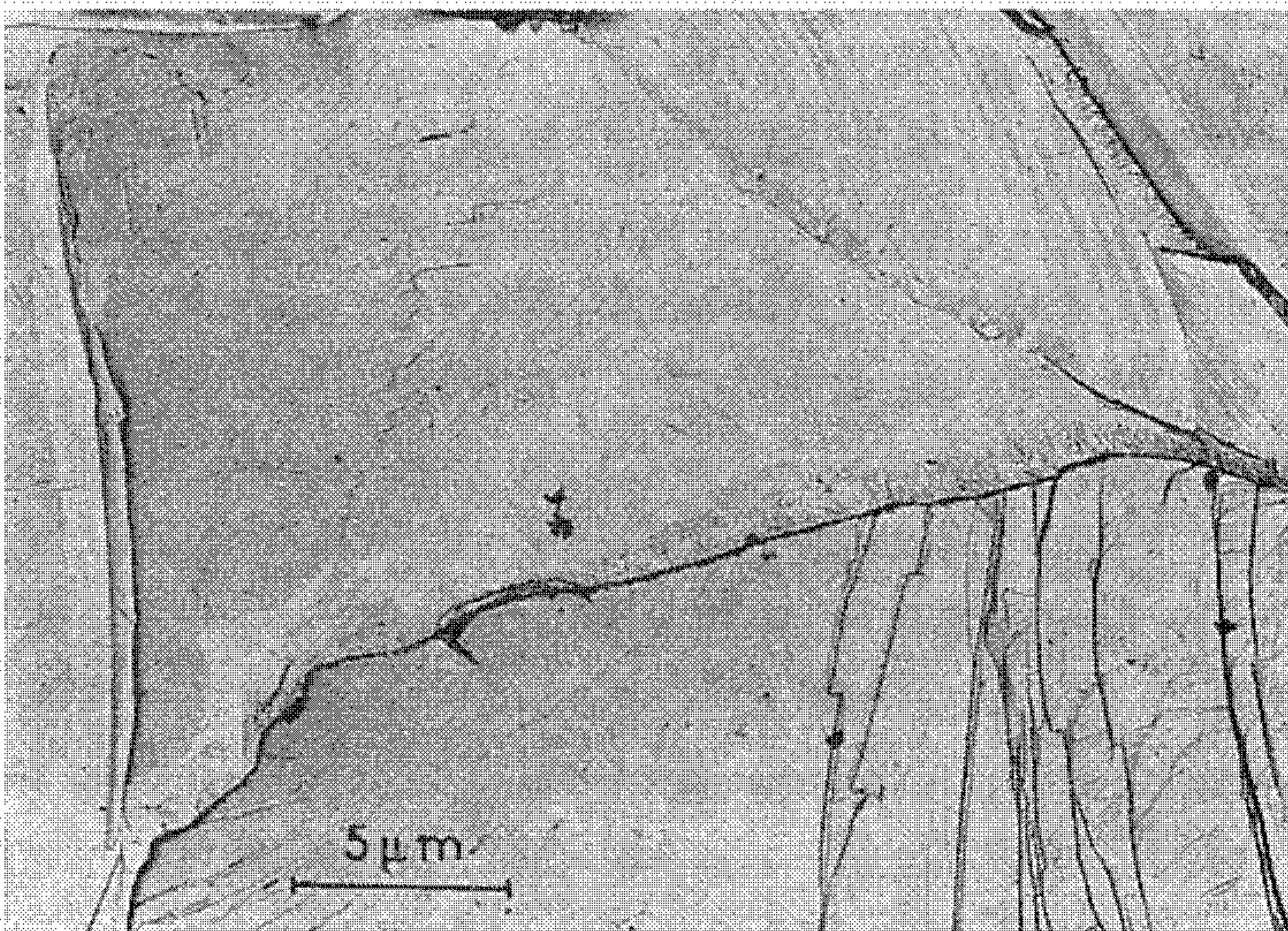


Fig. 2. — Plaquette en $TiC_{0,85}$ rompue par flexion à 20°C.

en microdureté Vickers) et corrélativement beaucoup plus fragiles. A température ambiante aussi bien sur les échantillons rompus par flexion que par choc thermique on observe (*fig.* 2) essentiellement des clivages fragiles et des lignes de Wallner ([8]). En première approximation, il n'y a pas de variation importante des types de rupture du carbure de titane en fonction de la stœchiométrie. Les clivages fragiles observés sont de deux types : l'un a l'aspect classique avec des rivières longues et bien développées, parcourant tout le cristal, l'autre a également l'aspect habituel des clivages fragiles, mais avec des rivières peu étalées. Il est intéressant de rapprocher cette observation de l'existence de deux familles de plans de clivage (100) et (110) pour TiC ([9]). La présence ici sur les plages de rupture de nombreuses lignes de Wallner est normale, étant donné le caractère fragile de TiC. A côté de ces ruptures essentiellement transcristallines, on observe dans de rares cas quelques zones de rupture intergranulaire.

Aux températures plus élevées, et surtout au-dessus de 600°C, les cassures par flexion sont de plus en plus intergranulaires, avec toujours cependant des zones de rupture fragile par clivages accompagnés de ligne de Wallner de moins en moins nombreuses. A 1100°C le type de rupture qui prédomine est la rupture intergranulaire, laquelle est associée avec des zones à motifs évoquant des cavités; la rupture ductile est toujours négligeable; à côté de cette rupture essentiellement intergranulaire on observe en outre quelques zones de rupture fragile avec des rivières, dont les réseaux sont plus denses qu'à basse température, et avec quelques lignes de Wallner.

Les études en cours [(10), (11)] visent à préciser l'évolution éventuelle des proportions relatives des différents modes de fracture en fonction de la température et de la stœchiométrie du carbure et en particulier pour les échantillons biphasés Ti-$TiC_{0,52}$ où les cristaux de carbure présentent des bandes de précipitation en titane [(12), (13)].

Nous avons eu avec M. E. Mencarelli de nombreuses discussions.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

(1) J. L. Chermant, *Thèse de Doctorat d'État*, Caen, 22 mars 1969.

(2) J. L. Chermant, *Rev. int. Hautes Tempér. Réfract.*, 6, 1969, p. 299.

(3) M. Coster, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Caen, 22 mars 1969.

(4) M. Coster, J.-L. Chermant et A. Deschanvres, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 446.

(5) *Atlas de microfractographies électroniques des ruptures fragiles ou prématurées*, 1964 et 1966, Service Technique des Constructions et Armes Navales, Laboratoire de Physique des Métaux, Paris.

(6) R. L. Scott et A. Turkalo, *Proc. Amer. Soc. Test. Mat.*, 57, 1957, p. 536.

(7) A. Lind, S. Persson et G. Persson, à paraître dans *3rd International Powder Metallurgy Conference*, Karlovy Vary, Tchécoslovaquie, 29 septembre-2 octobre 1970.

(8) E. Mencarelli, H. de Leiris et J. C. Nomine, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 63, 1966, p. 407.

(9) F. W. Vahldiek, *J. Less Common Metals*, 12, 1967, p. 429.

(10) Contrat D. R. M. E. 67.34.405.

(11) Contrat C. E. A.-D. A. M. 2157/R.

(12) J. L. Chermant et A. Deschanvres, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 382.

(13) J. L. Chermant, P. Delavignette et A. Deschanvres, *J. Less Common Metals*, 21, 1970, 89.

(Groupe de Cristallographie
et de Chimie du Solide,
Laboratoire de Chimie minérale industrielle,
Faculté des Sciences de Caen,
esplanade de la Paix, 14-*Caen,*
Calvados.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la viscosité relative des solutions aqueuses concentrées des halogénures alcalino-terreux à 25°C.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Fortès** et **Jean Molénat**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la viscosité des solutions concentrées d'halogénures alcalins ayant été faite [(1), (2)], il était nécessaire d'entreprendre une étude semblable pour les halogénures alcalino-terreux.

Partie expérimentale. — Les solutions sont réalisées avec des sels obtenus après une ou plusieurs recristallisations et les concentrations sont déterminées par la méthode de Charpentier-Vollard. Il est difficile d'éviter la décomposition des solutions d'iodures, ce qui doit certainement avoir une influence sur la précision des résultats. Ces difficultés ont déjà été rencontrées par Robinson (3). L'appareil utilisé est le viscosimètre d'Ubbelohde. Pour pouvoir comparer avec les halogénures alcalins, nous avons porté en abscisses les concentrations équivalentes. Elles correspondent à la concentration molaire pour les halogénures alcalins et au double de la concentration molaire pour les halogénures alcalino-terreux. Ces concentrations équivalentes partent de la valeur 0,2 et vont jusqu'à la saturation. Les densités sont prises dans les I. C. T.

Comme pour les halogénures alcalins nous faisons une étude comparative en classant les courbes obtenues par cation et par anion. Dans le classement par cation (*fig.* 1), nous constatons, pour le calcium, que ce sont les solutions de chlorure qui possèdent la plus grande viscosité, et les solutions d'iodures qui possèdent la viscosité la plus faible. La courbe de viscosité des solutions de bromure de calcium se trouve située entre celle du chlorure et celle de l'iodure. Cet ordre qui a déjà été expliqué est identique à celui des halogénures alcalins lorsqu'on les classe par cation, dans le cas de la viscosité comme dans le cas de la conductivité électrique (4).

Pour les autres cations, Mg, Sr et Ba, nous constatons que l'ordre $Cl > Br > I$ n'est plus respecté. C'est là une différence avec les halogénures alcalins puisque tous les cations alcalins obéissent à cet ordre. On constate cependant que pour Mg, Ca et Sr la viscosité des chlorures est toujours supérieure à celle des bromures. Ce n'est que pour Ba que cet ordre est inversé. Avec Mg et Sr les courbes de viscosité des iodures sont légèrement supérieures ou confondues avec celles des bromures. Cependant pour Ba, la courbe de viscosité de l'iodure est nettement inférieure à celles du bromure et du chlorure.

Dans le classement par anion, nous constatons pour les chlorures (*fig.* 2) en allant dans le sens des visocsités décroissantes l'ordre suivant : $MgCl_2 > CaCl_2 > SrCl_2 > BaCl_2$. Comme pour les halogénures alcalins nous nous trouvons ici en présence d'un ordre normal puisqu'on va vers

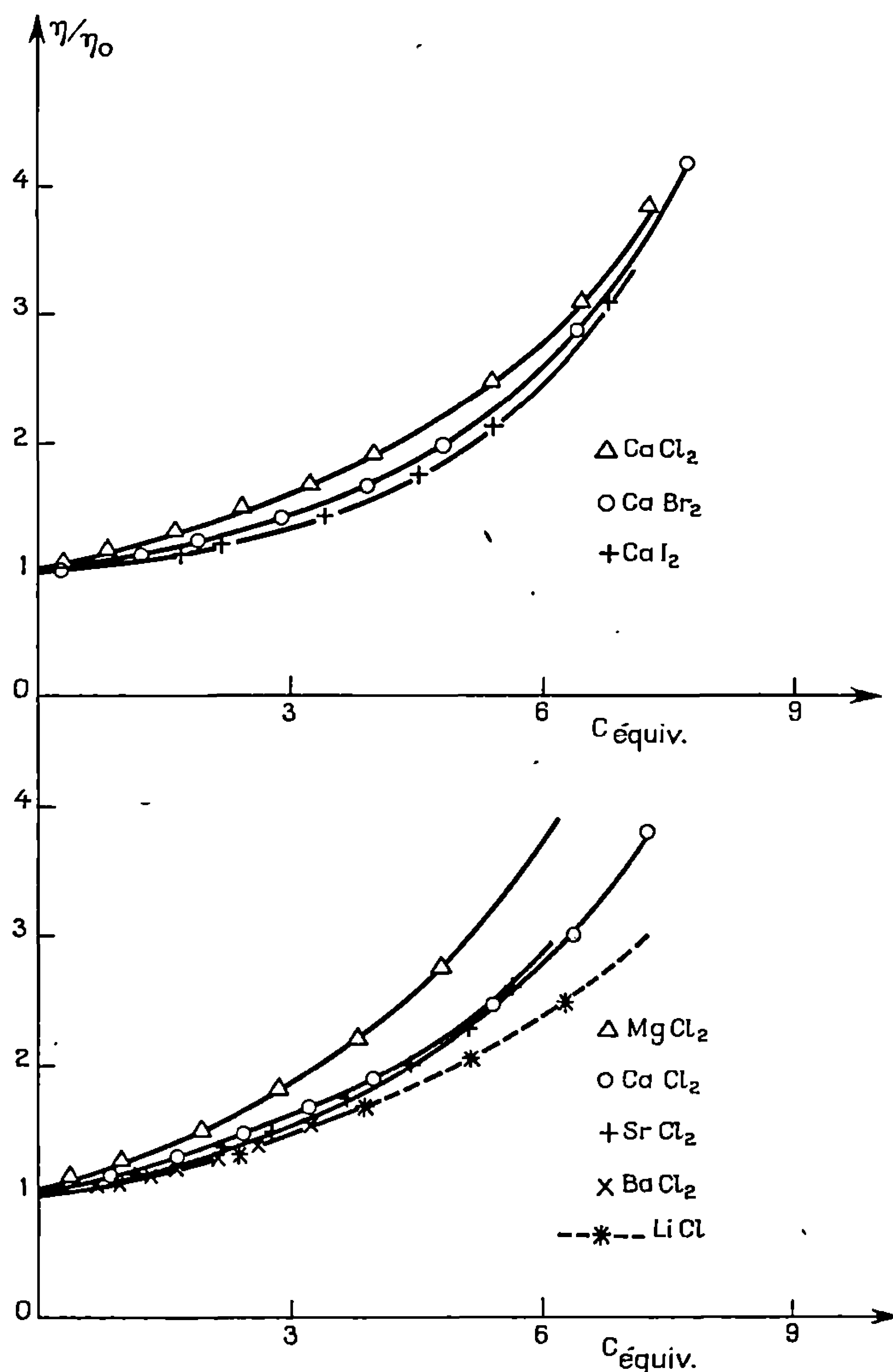


Fig. 1 et 2.

les viscosités plus faibles à mesure que croît le rayon cristallographique du cation.

Pour les bromures et les iodures nous ne retrouvons plus cet ordre. En allant dans le sens des viscosités décroissantes, nous avons



$$MgBr_2 > BaBr_2 > SrBr_2 > CaBr_2 \quad \text{et} \quad MgI_2 > SrI_2 > CaI_2 > BaI_2.$$

Dans l'état actuel des choses, il nous est difficile d'essayer de donner une explication à ces anomalies que nous n'avons pas rencontrées dans

l'étude de la viscosité des halogénures alcalins. Robinson [3] en étudiant les coefficients d'activité, a lui aussi trouvé des anomalies puisque les solutions d'halogénures alcalins et d'halogénures alcalino-terreux ne se présentent pas dans le même ordre.

Il nous faut signaler une autre différence importante qui existe entre les courbes de viscosité des halogénures alcalins et celles des halogénures alcalino-terreux. Dans cette dernière série toutes les courbes ayant dès le départ une pente positive, on ne trouve aucune courbe de viscosité présentant un minimum comme cela se présente pour les halogénures de K, Rb et Cs. Ces cations sont des briseurs de structures puisqu'ils possèdent d'après la théorie de Samoïlov une hydratation négative. Pourtant le baryum se trouve sur la même ligne du tableau de Mendéleev que le césium, et c'est pour ce cation que les minimums sont les plus accusés.

Si on porte sur la figure 2 la courbe de viscosité relative de LiCl, on constate que, jusqu'à la saturation, la courbe de $BaCl_2$ est confondue avec celle de LiCl. Comment peut-on essayer d'expliquer cette coïncidence ?

Si on considère la couche d'hydratation des ions, on sait que son épaisseur est proportionnelle à la densité de charge par unité de surface donc au rapport Z/R^2, Z étant la charge de l'ion, R le rayon ionique cristallin et la surface considérée étant la surface de l'ion cristallin.

Pour les alcalino-terreux, les différentes valeurs de ce rapport sont : Mg 4,75, Ca 2,04, Sr 1,57, Ba 1,10 et pour les alcalins nous avons Li 2,77, Na 1,11 et K 0,56. D'après ces valeurs, on voit que les alcalino-terreux, y compris le baryum, ont des densités de charge par unité de surface voisines ou supérieures à celle du sodium. On comprendra mieux pourquoi il n'existe pas de minimum pour les courbes de viscosité relative des halogénures d'alcalino-terreux, puisque la courbe de viscosité de NaCl possède dès le départ une pente positive.

On constate de plus que le baryum et le sodium ont sensiblement la même densité de charge par unité de surface. Du point de vue cristallographique le baryum est trois fois plus gros que le sodium. Comme ils ont la même densité de charge, on peut déduire, qu'une fois hydraté, le baryum est approximativement trois fois plus gros que le sodium, les couches d'hydratation ayant la même épaisseur. On peut donc penser, qu'en solution, l'ion alcalin qui du point de vue encombrement se rapproche le plus du baryum est le lithium.

Revenons à la figure 2 et plaçons-nous maintenant à une concentration équivalente égale à 2. Pour LiCl nous sommes en présence de 2 ions Li^+ de 2 ions Cl^-. Pour $BaCl_2$ nous sommes aussi en présence de 2 ions Cl^- mais d'un seul ion Ba^{++}. Si on suppose qu'à cette concentration la disso-

ciation est totale pour les deux sels, du point de vue viscosité le comportement de l'ion Ba^{++} est identique au comportement de 2 ions Li^{+}.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) S. Lengyel, J. Tamas, J. Giber et J. Holderith, *Acta Chim. Hung.*, 40, 1964, p. 125.

(2) J. Salvinien, B. Brun et J. Molénat, *J. Chim. Phys.*, numéro spécial, octobre 1969, p. 19.

(3) R. A. Robinson, *Trans. Faraday Soc.*, 38, 1942, p. 445.

(4) J. Molénat, *J. Chim. Phys.*, 66, n° 5, 1969, p. 825.

(Laboratoire de Chimie physique, Équipe associée au C. N. R. S. n° 168, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Les concentrations en volume et en surface dans une formulation correcte de la séquence d'étapes de croissance d'une couche protectrice.* Note (*) de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Paul Laffitte.

Le raccordement de la sous-séquence de sauts de diffusion et de la sous-séquence interfaciale externe présente une difficulté du fait que les concentrations sont volumiques dans la première et superficielles dans la seconde. Une formulation adéquate des étapes est proposée.

Dans une Note antérieure [1] nous avions donné un schéma général de la localisation des processus élémentaires dans un système solide-gaz, siège d'une réaction isolée, et de la jonction établie entre les séquences d'étapes interfaciales par des sous-séquences de sauts de diffusion.

Pour mettre en pratique cette conception d'ensemble fondée sur la théorie des vitesses absolues de réaction et l'approximation de l'état quasi stationnaire, on doit raccorder les étapes de sauts de diffusion où la concentration est exprimée en nombre de particules par unité de volume avec les étapes interfaciales, où la concentration de certaines espèces actives (sites d'adsorption, particules adsorbées) est un nombre par unité de surface.

Nous allons montrer que la solution à laquelle on parvient en adaptant les modèles moléculaires interfaciaux [2] à la théorie du mouvement aléatoire [3] paraît satisfaisante. Pour cela, nous prendrons à titre d'exemple le problème de la croissance d'une couche épaisse d'oxyde ou de sulfure en symétrie plane, dans le cas limite où le transport de matière dans la couche semi-conductrice n est uniquement cationique intercalaire. Les autres cas se résoudraient de façon semblable. L'aire S de la section droite et des interfaces étant constante, on peut utiliser, dans toutes les sous-séquences la vitesse spécifique v ramenée à l'unité d'aire. Celle-ci exprime le flux de particules. Nous emprunterons la formulation des étapes de sauts à H. Eyring et E. M. Eyring [4]. Les constantes k, dans toutes les réactions élémentaires ont la dimension d'une fréquence et sont de la forme :

$$\vec{k}_i = \frac{\varkappa kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\neq}}{RT}\right).$$

En notant C les concentrations volumiques et c les concentrations superficielles, la séquence complète s'écrit [*voir* (a.1) à (i.2)] :

1° *Sauts de diffusion.* — Les constantes k_i représentent la probabilité de saut d'une particule dans une direction donnée. $\lambda_i C_i$ est le nombre de particules au fond du $i^{\text{ième}}$ puits de potentiel par unité de section droite. On a écrit une sous-séquence de sauts de diffusion dans la couche protectrice (indices i de 0 à n) et une autre sous-séquence de sauts de diffusion dans le métal [indices i de $-(j+1)$ à -1].

Sous-séquences : Interfaciale externe

(a.1) $v = s_0(1-\theta)\overrightarrow{k}_a C_g - c_a \overleftarrow{k}'_d$

(e.1) $v = \lambda_n C_n \overrightarrow{k}_{1,n} \dfrac{c_a}{s_0} - c_\alpha \overleftarrow{k}'_{1,n+1} \dfrac{C_x}{C_r}$

(e.2) $v = \lambda_n C_\alpha \overrightarrow{k}_{2,n} \dfrac{c_\alpha}{s_0} - s_0(1-\theta)\overleftarrow{k}'_{2,n+1}$

de diffusion dans la couche protectrice

$v = \lambda_{n-1} C_{n-1} \overrightarrow{k}_{n-1} - \lambda_n C_n \overleftarrow{k}'_n$

$v = \lambda_{n-2} C_{n-2} \overrightarrow{k}_{n-2} - \lambda_{n-1} C_{n-1} \overleftarrow{k}'_{n-1}$

....

$v = \lambda_0 C_0 \overrightarrow{k}_0 - \lambda_1 C_1 \overleftarrow{k}'_1$

Interfaciale interne

(i.1) $v = \lambda_{-1} C_{m_{-1}} \overrightarrow{k}_{1,-1} - \lambda_0 C_e \overleftarrow{k}'_{1,0} \dfrac{C_\varepsilon}{C_M}$

(i.2) $v = \lambda_{-1} C_\varepsilon \overrightarrow{k}_{2,-1} \dfrac{C_e}{C_r} - \lambda_0 C_0 \overleftarrow{k}'_{2,0} \dfrac{C_{l_{-1}}}{C_M}$

de diffusion dans le métal

$v = \lambda_{-2} C_{m_{-2}} \overrightarrow{k}_{-2} - \lambda_{-1} C_{m_{-1}} \overleftarrow{k}'_{-1}$

$v = \lambda_{-3} C_{m_{-3}} \overrightarrow{k}_{-3} - \lambda_{-2} C_{m_{-2}} \overleftarrow{k}'_{-2}$

....

$v = \lambda_{-(j+1)} C_M \overrightarrow{k}_{-(j+1)} - \lambda_{-j} C_{m_{-j}} \overleftarrow{k}'_{-j}$

Si l'on se place dans l'hypothèse de l'autodiffusion $\lambda_0 = \lambda_1 = \ldots = \lambda_n = \lambda$ et il est facile d'exprimer λ en utilisant la théorie du mouvement aléatoire ([3]).

Le flux à travers la section unité dans le sens direct est $C_i\lambda/2t = C_i\lambda\overrightarrow{k}$ et dans le sens opposé : $C_{i+1}\lambda/2t = C_{i+1}\lambda\overleftarrow{k}$. On en déduit le parcours quadratique moyen :

$$\left\langle \overrightarrow{L}(t)^2 \right\rangle = \frac{\Gamma\langle\langle \delta l^2 \rangle\rangle}{2\nu} \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\neq}}{RT}\right),$$

Γ, fréquence de saut.

La suite du calcul dans un modèle de cristal cubique donne

$$\lambda = \delta l \sqrt{\frac{\zeta w}{6}},$$

$\delta\lambda$, distance entre deux sites proches voisins; w, probabilité de vacance du site d'accueil; ζ, nombre de sites proches voisins. Dans une structure CFC avec diffusion par interstitiels, par exemple, on calcule $\lambda = a$ (paramètre cristallin).

2° *Interface externe.* — Les sauts des particules diffusantes du $n^{\text{ième}}$ puits de potentiel en direction de l'interface aboutissent à la création de nouveaux éléments du réseau en surface (sites s). Dans la réaction directe, la probabilité pour une particule diffusante de tomber dans un site proche voisin d'un atome de gaz adsorbé ne concerne que les sauts effectués dans

la direction du flux. Elle est $s_0\theta/s_0 = \theta$. Pour la réaction inverse, la probabilité de vacance des sites d'accueil est approximativement l'unité car le nombre des particules diffusantes est supposé très faible par rapport à celui des sites interstitiels et la vitesse nette est

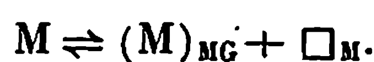
$$v = \lambda_n C_n \overrightarrow{k}_n \theta - c_s \overleftarrow{k'}_{n+1}.$$

On constate que la formulation adoptée qui est en accord avec la théorie du mouvement aléatoire pour le flux de diffusion dans un solide, évite complètement la difficulté du raccordement des concentrations volumiques et superficielles car $\lambda_n C_n$ représente un nombre de particules dans le volume $\lambda_n \times 1$ correspondant à l'unité d'aire d'interface et c_s est également un nombre (ici de sites d'adsorption vacants) par unité d'aire du même interface. La vitesse nette, produit d'un nombre de particules par une fréquence, a bien la dimension d'un flux.

En fait, cette réaction interfaciale peut se subdiviser en deux étapes. Dans le modèle moléculaire de M. Soustelle (2) le saut de l'électron provenant de la dissociation de la particule diffusante neutre d est séparé du saut de l'ion. Mais la difficulté du raccordement des concentrations volumiques et superficielles n'y apparaît pas du fait que la concentration des espèces diffusantes est considérée comme une concentration superficielle dans un plan cristallographique. Or, dans l'exemple simple d'une maille cubique, on a $c = a\mathrm{C}$, seulement lorsque la distance moyenne entre deux particules diffusantes et la longueur d'un saut en direction d'un site proche voisin ont la même valeur. Cette condition n'est pas réalisée pour les particules diffusantes, qui, par hypothèse, sont très diluées dans le cristal et il faudrait alors faire intervenir des termes en $c^{3/2}$.

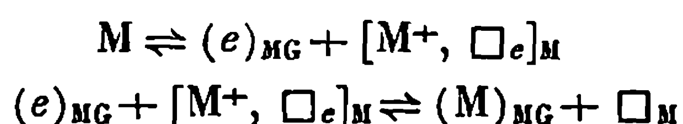
Dans notre écriture, la vitesse de ces deux étapes est donnée par les équations (e.1) et (e.2), où C_α et c_α désignent respectivement les concentrations en défauts d ionisés et en atomes de gaz fortement chimisorbés et C_r le nombre par unité de volume de sites interstitiels dans le réseau. (a.1) est l'étape de chimisorption où C_g est la concentration du gaz et $c_a = s_0\theta_a$ la concentration en atomes de gaz faiblement chimisorbés.

3° *Interface interne*. — La jonction de la sous-séquence de diffusion et de la sous-séquence interfaciale interne ne présente pas de difficulté dans la mesure où l'on peut considérer que les relations d'épitaxie sont maintenues entre les deux réseaux à l'interface couche protectrice-métal. Le flux de particules à travers l'interface peut alors être exprimé en fonction des concentrations volumiques : La réaction interfaciale s'écrit



$$\mathrm{M} \rightleftharpoons (\mathrm{M})_{\mathrm{MG}} + \square_{\mathrm{M}}.$$

Si l'on sépare, comme à l'interface externe (2) le saut électronique et le saut ionique, cette réaction se divise en deux étapes :



$$\mathrm{M} \rightleftharpoons (e)_{\mathrm{MG}} + [\mathrm{M}^+, \square_e]_{\mathrm{M}}$$
$$(e)_{\mathrm{MG}} + [\mathrm{M}^+, \square_e]_{\mathrm{M}} \rightleftharpoons (\mathrm{M})_{\mathrm{MG}} + \square_{\mathrm{M}}$$

dont les vitesses sont données par les équations (i.1) et (i.2). Au voisinage de l'interface, C_e est la concentration des électrons dans le solide MG et C_E celle des atomes de métal ionisés. $C_{l_{-1}} = C_M - C_{m_{-1}}$ est la concentration des lacunes dont la migration vers la face extérieure de la lame métallique permet d'y atteindre la concentration d'équilibre C_M [(5), (6)].

Résolution. — On trouvera dans un ouvrage plus détaillé (7) la résolution matricielle (8) du système d'équations qui se simplifie dans l'hypothèse de l'autodiffusion. En ce qui concerne l'influence de la pression, les résultats restent conformes à ceux prévus dans les cas de régime pur par J. Besson et coll. (9).

(*) Séance du 5 octobre 1970.

(1) P. Barret, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1917.
(2) M. Soustelle, *J. Chim. Phys.*, 67, n° 2, 1970, p. 240.
(3) Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, I, p. 362 et suiv.
(4) H. Eyring et E. M. Eyring, *Modern Chemical Kinetics*, Reinhold Publishing Corporation, New York, p. 52.
(5) C. Mathiron, J. C. Colson et P. Barret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 2, 1969, p. 427.
(6) S. Mrowec, *Z. Phys. Chem.*, 29, nos 1-2, 1961, p. 47.
(7) P. Barret, *Cinétique hétérogène*, Presses Universitaires (à paraître).
(8) P. Barret, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1545.
(9) J. Besson et P. Sarrazin, *J. Chim. Phys.*, 207, 1968, p. 1957.

*(Laboratoire de Recherche
sur la Réactivité des Solides,
associé au C N R S,
Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel,
21-Dijon,
Côte-d'Or.)*

CATALYSE. — *Isomérisation du 1-butène sur un catalyseur silice-alumine : étude par résonance magnétique nucléaire du complexe chimisorbé.* Note (*) de MM. **Jacques Fraissard**, **Serge Bielikoff** et **Boris Imelik**, présentée par M. Paul Laffitte.

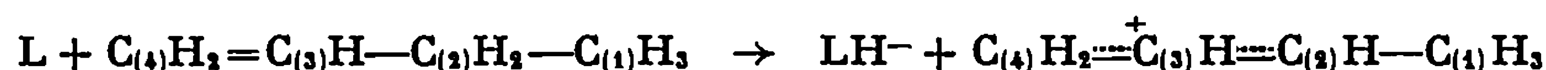
La RMN a permis de suivre le mécanisme de formation du complexe butène-silice-alumine Ketjen, et de mettre en évidence une polymérisation à la surface du solide pouvant expliquer la désactivation rapide de celui-ci lors de la réaction d'isomérisation.

Les catalyseurs isolants silice-alumines sont très actifs dans la réaction d'isomérisation du 1-butène ([1]). L'étude par RMN du complexe chimisorbé nous a permis de préciser les résultats antérieurs ([0]) et de déterminer le mécanisme réactionnel. La silice-alumine Ketjen à 13 % d'alumine est chauffée 8 h à 400°C sous une pression de 10^{-4} Torr. L'adsorption du 1-butène sur cet échantillon est réalisée *in situ*. Le spectromètre utilisé est un DP « Varian » à 60 MHz.

1. Le spectre du 1-butène $C_{(1)}H_3—C_{(2)}H_2—C_{(3)}H{=}C_{(4)}H_2$ adsorbé sur la silice-alumine, sous 1 Torr, à 0°C, peut être décomposé en quatre raies relativement fines (de l'ordre de 60 Hz, spectre *a*), centrées respectivement à 60, 120, 300 et 350 Hz par rapport au tétraméthylsilane (TMS); leurs positions sont très voisines de celles du 1-butène et leurs surfaces sont dans le même rapport 3 : 2 : 2 : 1. Cette adsorption, réversible, met en jeu des forces de liaison faibles et ne semble pas se faire préférentiellement par l'un des groupes de la molécule.

2. Si on élève la température d'expérience à 5°C, le spectre évolue (*b*). Il est formé de deux raies : l'une (I) à 60 Hz, assez intense, présentant un épaulement important vers les champs faibles, caractérise les groupes $—C_{(2)}H_2—$ et $—C_{(1)}H_3$ peu perturbés par rapport au 1-butène pur; la seconde (II), centrée vers 320 Hz, peut traduire l'existence de protons appartenant soit à des $=CH_2$ ou $=\overset{|}{C}H$, soit reliés à des atomes C chargés positivement. Dans le premier cas, on ne peut affirmer que le nombre de ces protons a diminué lors de l'adsorption car la largeur de la raie II rend assez imprécise la mesure de sa surface. On peut envisager différents mécanismes.

1° Le mécanisme allylique proposé par Leftin ([2]) dans le cas d'une acidité superficielle de Lewis, L est incompatible avec ce spectre :



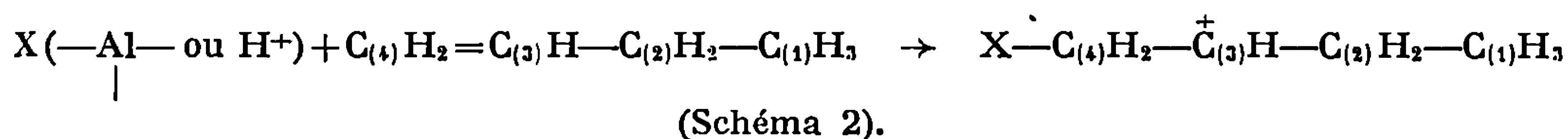
$$L + C_{(4)}H_2{=}C_{(3)}H—C_{(2)}H_2—C_{(1)}H_3 \rightarrow LH^- + C_{(4)}H_2 \overset{+}{\cdots} C_{(3)}H \cdots C_{(2)}H—C_{(1)}H_3$$

(Schéma 1).

En effet, si la charge positive est stabilisée sur $C_{(3)}$, la raie de $C_{(3)}H$ est déplacée d'environ 10 parties par million (raie non décelée), la concentration relative en protons $[=C_{(4)}H_2+=C_{(3)}H]/[CH_3]$ est égale à 1 (ou apparemment un peu inférieure par suite de l'élargissement important de la raie II, en supposant la molécule liée au catalyseur par les atomes $C_{(2)}$, $C_{(3)}$ et $C_{(4)}$, la délocalisation électronique portant aussi sur le solide), et l'épaulement à 120 Hz dû à $-C_{(2)}H_2-$ ne doit pas exister.

A la valeur du déplacement chimique près, les conclusions sont semblables si la charge positive est supposée répartie sur $C_{(2)}$, $C_{(3)}$ et $C_{(4)}$.

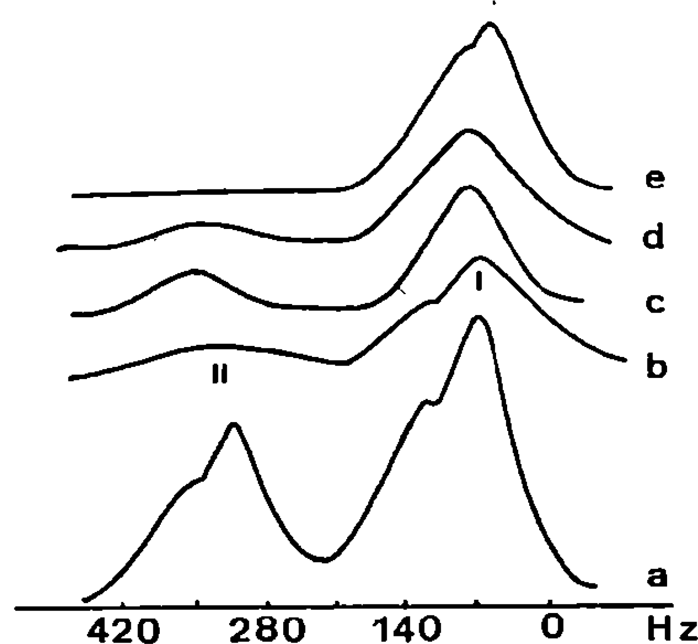
2° Sur un site protonique ou de Lewis on a aussi envisagé ([3]) le schéma 2 :



$$X(-\underset{|}{Al}- \text{ ou } H^+) + C_{(4)}H_2=C_{(3)}H-C_{(2)}H_2-C_{(1)}H_3 \rightarrow X-C_{(4)}H_2-\overset{+}{C}_{(3)}H-C_{(2)}H_2-C_{(1)}H_3$$

(Schéma 2).

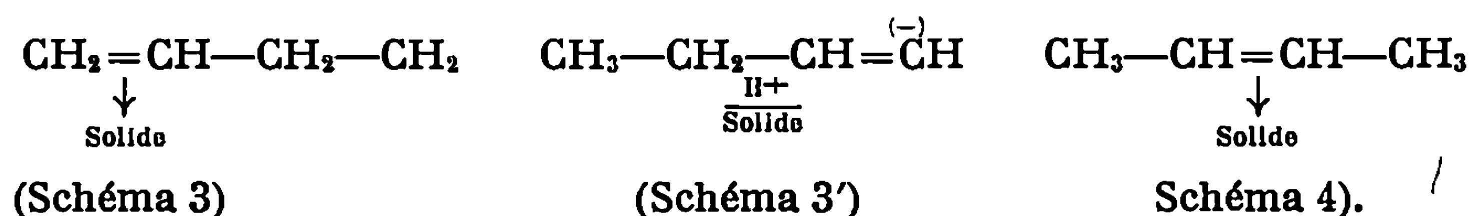
Si la charge est localisée sur $C_{(3)}$ on peut faire le raisonnement précédent. En particulier on doit avoir $2(-CH_2-)/-CH_3=4$ H/3 H, en opposition



avec le spectre. De plus, on ne peut expliquer l'existence de la raie II puisqu'il n'y a plus de liaison π. Le schéma 2 n'est compatible avec le spectre *b* que si l'on admet la charge localisée en grande partie sur $C_{(4)}$. Dans ce cas la raie II représente les protons de $-\overset{\delta+}{C}_{(4)}H_2-$ déplacés d'environ 4 parties par million par rapport à $-CH_2-$. Mais cette localisation sur $C_{(4)}$ est en opposition avec le mécanisme lui-même.

3° Le spectre *b* semble traduire l'adsorption de la molécule par l'intermédiaire des électrons π (schéma 3), mécanisme permettant, sans hypothèse préalable, de comprendre pourquoi les groupements $-C_{(2)}H_2-$ et $-C_{(1)}H_3$ ne sont pas perturbés lors de l'adsorption. La faible surface de la raie II n'est alors qu'apparente par suite de l'élargissement de celle-ci dû à l'interaction des protons concernés avec le solide. Signalons que la formation du carbanion (schéma 3′), formé par migration d'un proton du groupe vinylique sur la surface (ce proton donne une raie trop large pour être détectable en haute résolution) est compatible avec le spectre *b*, mais nous

semble peu probable vu l'acidité de la silice-alumine et l'évolution du complexe (*vide infra*).



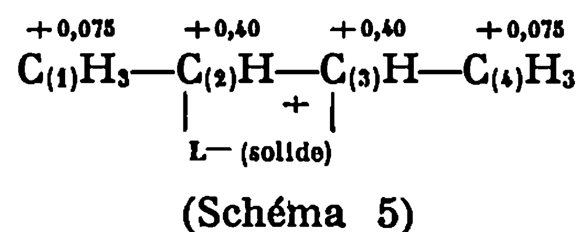
(Schéma 3) (Schéma 3') Schéma 4).

3. Vers 10°C les deux raies s'affinent et se déplacent à 77 et 350 Hz. La disparition de l'épaulement vers 120 Hz dû à $—C_{(2)}H_2—$ peut témoigner de la migration d'au moins un proton de ce groupe, vraisemblablement à la surface du solide (spectre *c*). Deux interprétations sont possibles :

1° *a*. La disparition de cet épaulement et le déplacement chimique traduisent la création d'une double liaison au niveau de $C_{(2)}$. Le rapport 1/3 des surfaces S_{II}/S_I des raies permet d'envisager un complexe π (schéma 4), analogue au point de vue formel au complexe formé lors de l'adsorption initiale du 1-butène (spectre *b*). Dans cette interprétation le spectre du 1-butène chimisorbé, à 10°C, ressemble donc à celui du 2-butène liquide, au déplacement chimique près par rapport à ce dernier, des CH_3 vers les champs forts (77 Hz au lieu de 95) et, plus faiblement, des $=CH$ vers les champs faibles (350 Hz au lieu de 340).

b. Le spectre du 2-butène (*cis* ou *trans*) adsorbé à 0°C est semblable, à l'élargissement près des raies, à celui du liquide. Vers 10°C, la raie due au $—CH_3$ se déplace vers *les champs forts*, à 77 Hz, et celle de $=CH$ vers les *champs faibles*, à 350 Hz. Le spectre obtenu est alors identique au spectre *c*. On peut donc supprimer l'objection qui veut que ce dernier représente le 2-butène adsorbé, après isomérisation du 1-butène.

2° Ces différents résultats montrent que le schéma 4 est insuffisant. La variation de susceptibilité magnétique lors de l'adsorption du 2-butène entraînerait un déplacement identique des deux composantes du spectre. L'étroitesse des raies prouve que l'interaction proton-solide est assez faible. Or dans le cas d'une hybridation sp_2 de $C_{(2)}$ et $C_{(3)}$, il faudrait que la molécule adsorbée suivant le schéma 4 soit déformée par rapport à sa configuration plane théorique pour qu'il en soit ainsi. Enfin dans le complexe précédent la constante d'écran des protons de CH_3 devrait être inférieure à ce qu'elle est dans le 2-butène, donc le déplacement chimique supérieur à 95 Hz, et non pas seulement légèrement plus grand que celui de $C_{(4)}H_3$ du 1-butène. C'est pourquoi nous proposons un mécanisme mettant en jeu un carbocation dans lequel les atomes $C_{(2)}$ et $C_{(3)}$ sont liés au centre acide L du solide suivant le schéma



(Schéma 5)

Le déplacement d'environ 15 Hz de CH_3 par rapport à sa position dans le 1-butène montre que la charge positive n'est pas répartie uniquement sur $C_{(2)}$ et $C_{(3)}$ mais aussi sur $C_{(1)}$ et $C_{(4)}$. En admettant qu'une charge $|e|$ correspond à environ 10 parties par million [([4]) à ([7])] nous avons chiffré approximativement cette répartition (schéma 5). On vérifie que l'apport d'une charge $+0{,}40$ sur le $-\overset{|}{\underset{|}{C}}H$ d'un hydrocarbure situé normalement vers 110 Hz déplace la raie correspondante de 250 Hz environ, donc à l'emplacement de la raie II.

Le complexe adsorbé défini au schéma 5 et représenté par le spectre *c* est le même que l'adsorbat soit le 1- ou le 2-butène, et doit donc être un intermédiaire des réactions d'isomérisation de ceux-ci.

4. L'expérience montre de plus que le spectre enregistré évolue lentement à température ambiante, rapidement vers 80°C (spectres *d* et *e*) : la raie II s'affaiblit puis disparaît; la raie I devient plus intense, plus large, se déplace vers les champs forts et présente un épaulement pouvant caractériser des $-CH_2-$. Ce résultat prouve qu'il y a simultanément diminution du nombre d'atomes C en liaison avec le solide et augmentation du nombre de $-CH_2-$ et $-CH_3$, donc formation sur le solide d'espèces polymérisées empoisonnant les centres actifs dans la réaction d'isomérisation du 1-butène, entraînant la désactivation très rapide de ce catalyseur vis-à-vis de cette réaction ([8]).

(*) Séance du 5 octobre 1970.

([1]) S. Bielikoff, J. Fraissard et B. Imelik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 9, 1967, p. 3271.

([2]) H. P. Leftin et E. Hermana, 3e *Congrès international de Catalyse*, Amsterdam, 1964, p. 1064.

([3]) W. O. Haag et Pines, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2488.

([4]) H. Cheradame et G. Mavel, *Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 449.

([5]) T. Shaefer et W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.*, 41, 1963, p. 966.

([6]) G. Fraenkel, R. E. Carter, A. Mc Lachlan et J. H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5846.

([7]) B. P. Dailey, A. Gawer et W. C. Neikam, *Disc. Faraday Soc.*, 34, 1963, p. 18.

([8]) S. Bielikoff, *Thèse*, Paris, 1967.

([9]) J. Fraissard, S. Bielikoff et B. Imelik, *IVe Congrès International de Catalyse*, Symposium n° 1, Moscou, 1968; Chemical Engineering Department (J. Hightower), Rice University, Houston, Texas, 77001.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
de la Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e
et *Institut de Recherches sur la Catalyse,*
C. N. R. S.,
boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-*Villeurbanne,*
Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination de l'activité du chlorure de cuivre et du chlorure de lithium dans le mélange binaire fondu : chlorure de cuivre-chlorure de lithium.* Note (*) de MM. **Pierre Dantzer** et **Philippe Mirabel**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'activité du chlorure cuivreux dans le mélange (Cu-Li) Cl a été déterminée par la méthode des piles de concentration pour des températures comprises entre 500 et 700°C.
L'activité du chlorure de lithium a été calculée par intégration de l'équation de Gibbs-Duhem à la température de 700°C.

Les résultats relatifs aux systèmes (Cu-Na)Cl (Cu-K)Cl, (Cu-Rb)Cl ont déjà été présentés dans deux Notes [(1), (2)]. Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude du système (Cu-Li)Cl reste identique.

Les piles étudiées sont du type



$$Cu/CuCl/\underset{X}{CuCl}\text{-}\underset{(1-X)}{LiCl}/Cu$$

X étant la fraction molaire de CuCl.

En l'absence de données concernant les nombres de transport relatifs à ce système, le potentiel de jonction existant entre les deux compartiments de la cellule a été supposé négligeable pour la suite des calculs.

La force électromotrice de telles piles est donnée par la formule suivante (1) :

$$E = -\frac{RT}{F} \ln a_{CuCl}. \quad (1)$$

Le système a été étudié pour des fractions molaires en CuCl variant de X = 0,9 à 0,1 et pour des températures comprises entre 500 et 700°C.

Le chlorure de lithium utilisé est un produit « Merck », déshydraté par chauffage prolongé, sous vide poussé et dans lequel on fait barboter après fusion HCl gazeux, puis de l'argon afin d'éliminer toute trace d'HCl [(3), (4)].

Le chlorure de cuivre est également un produit « Merck » purifié selon la méthode décrite par Keller, Wycoff et Marchi (5).

TABLEAU I.

Fraction moléculaire CuCl.	Force électromotrice (mV).	Domaine de températures (°C).
0,9	E = 11,21 + 21.10⁻³ (T — 773)	500-700
0,8	19,05 + 35 » (» 773)	500-700
0,7	28,02 + 51 » (» 773)	500-700
0,6	38,02 + 76 » (» 773)	500-700
0,5	46,48 + 108 » (» 773)	500-700
0,4	58,44 + 135 » (» 773)	500-700
0,3	69,86 + 191 » (» 773)	550-700
0,2	88,08 + 237 » (» 773)	560-700
0,1	136,27 + 307 » (» 773)	600-700

Pour chaque fraction molaire étudiée la force électromotrice mesurée varie linéairement avec la température. La reproductibilité des mesures varie suivant les concentrations étudiées, elle semble meilleure pour les faibles concentrations (0,1 à 0,3) et les concentrations élevées (0,7 à 0,9). ΔE est de l'ordre de 1 à 2 mV.

Les points expérimentaux obtenus, traités par la méthode des moindres carrés, se placent sur des droites dont les équations sont données dans le

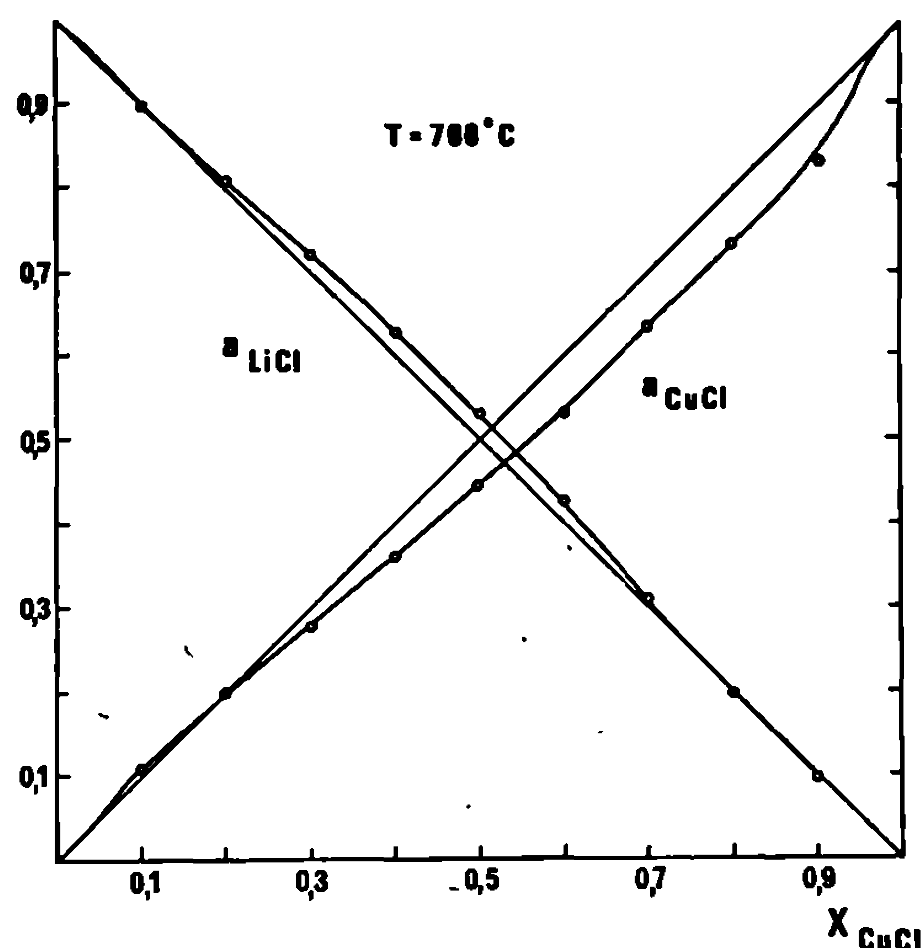


Fig. 1.

tableau I. Les activités *a* et les facteurs d'activité *f* sont calculés à partir de la relation (1) pour les températures de 500-600-700°C (tableau II et *fig.* 1).

TABLEAU II.

Activité et facteur d'activité de CuCl *dans le système* CuCl-LiCl.

X_{CuCl}		0,9.	0,8.	0,7.	0,6.	0,5.	0,4.	0,3.	0,2.	0,1.
500°	*a*	0,845	0,751	0,656	0,565	0,497	0,416	–	–	–
	f	0,939	0,939	0,938	0,941	0,995	1,039	–	–	–
600°	*a*	0,837	0,741	0,644	0,545	0,467	0,384	0,306	0,226	0,122
	f	0,931	0,926	0,920	0,908	0,934	0,960	1,021	1,131	1,223
700°	*a*	0,831	0,733	0,634	0,529	0,444	0,360	0,275	0,199	0,105
	f	0,924	0,939	0,905	0,882	0,888	0,901	0,918	0,993	1,052

TABLEAU III.

Activité et facteur d'activité de LiCl.

X_{LiCl}		0,1.	0,2.	0,3.	0,4.	0,5.	0,6.	0,7.	0,8.	0,9.
700°	*a*	0,096	0,199	0,307	0,427	0,529	0,627	0,722	0,806	0,898
	f	0,960	0,997	1,022	1,067	1,058	1,045	1,032	1,007	0,998

On remarque que les déviations sont négatives pour les fortes concentrations en CuCl et positives pour les faibles concentrations.

Les activités et facteurs d'activité de LiCl dans le mélange ont été calculés par intégration de l'équation de Gibbs-Duhem pour la température de 700°C (tableau III et *fig.* 1).

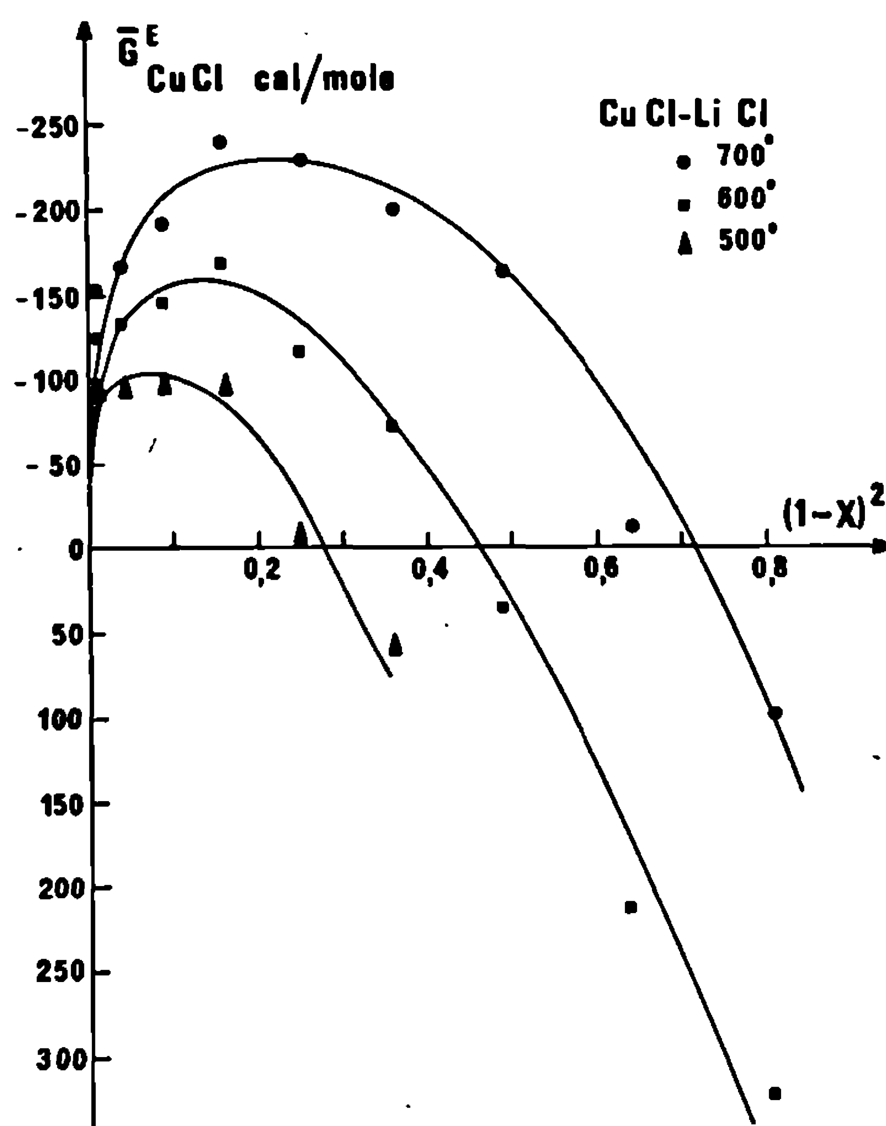


Fig. 2.

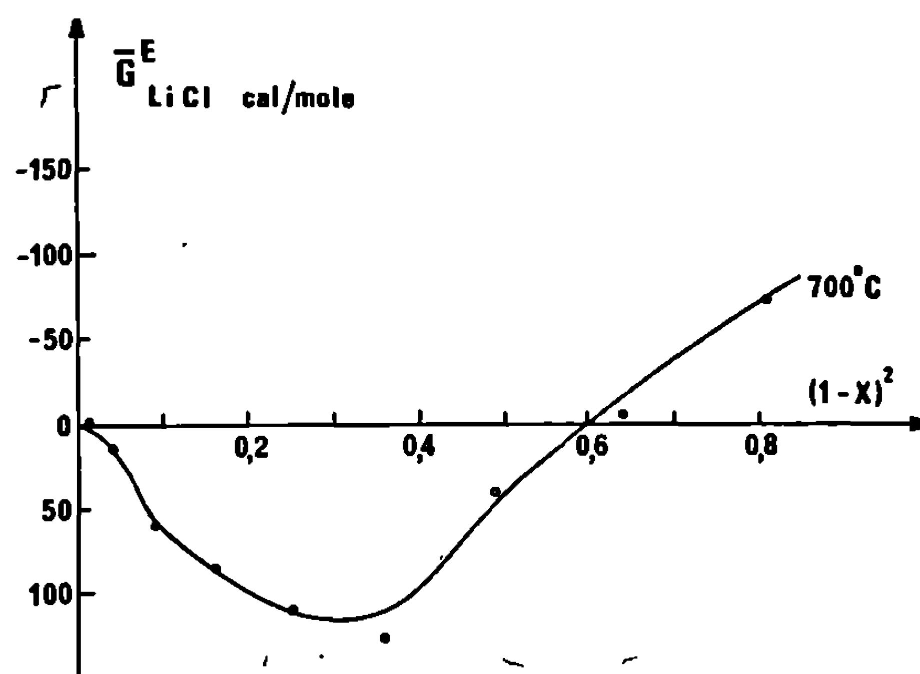


Fig. 3.

Les enthalpies libres partielles molaires d'excès $\Delta\overline{G}^E_{CuCl}$ et $\Delta\overline{G}^E_{LiCl}$ ont été calculées par la relation (*fig.* 2 et 3) :

$$\Delta\overline{G}^E = RT \ln f.$$

Pour ce mélange, les valeurs de $\Delta\overline{G}^E_{CuCl}$ sont très faibles comparées à celles obtenues avec les mélanges (Cu-Na)Cl, (Cu-K)Cl et (Cu-Rb)Cl.

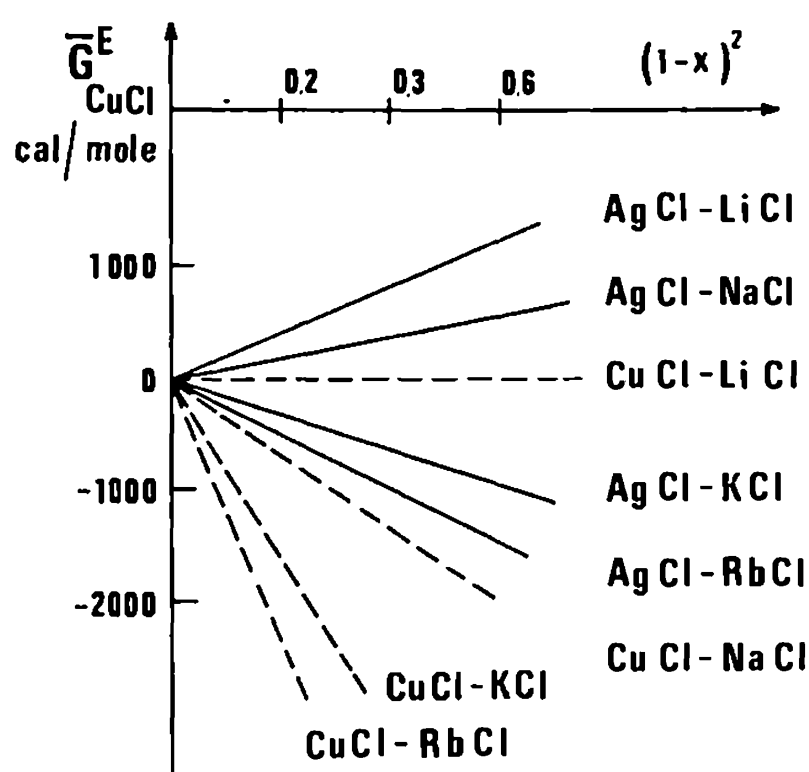


Fig. 4.

La comparaison des valeurs des enthalpies libres partielles molaires d'excès de ces mélanges $\Delta\bar{G}^E_{CuCl}$ avec les valeurs $\Delta\bar{G}^E_{AgCl}$ observées dans les mélanges correspondants est donnée par la figure 4.

On constate que, contrairement aux systèmes étudiés précédemment, le mélange (Li-Cu)Cl semble assez proche de l'idéalité.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) P. MIRABEL et J. GUION, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 516.
(2) P. MIRABEL, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1348.
(3) LAITINEN, TISCHER et ROE, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 546.
(4) BURKHARD et CORBETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6361.
(5) R. W. KELLER, WYCOFF et LE MARCHI, *Inorganic Syntheses*, 2, 1946, p. 1.

(Laboratoire d'Électrochimie
et de Chimie physique du Corps solide,
Faculté des Sciences,
1, *rue Blaise-Pascal,* 67-*Strasbourg,*
Bas-Rhin.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Problèmes posés par la détermination de* $p_{CH_3OH_2^+}$ *dans les solutions méthanoliques*. Note (*) de MM. **Jackie Paris** et **Pierre Belin**, présentée par M. Georges Champetier.

Après avoir décrit une méthode d'étude de la réversibilité des piles servant à la détermination de $p_{CH_3OH_2^+}$ dans les solutions de méthanol, nous précisons l'influence sur les résultats de la nature des tampons utilisés ainsi que du choix de l'électrolyte support lors des études polarographiques.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons abordé le problème de la détermination de l'acidité de solutions méthanoliques tamponnées, définie au moyen d'une échelle $p_{CH_3OH_2^+}$ telle que

(1) $$p_{CH_3OH_2^+} = -\log_{10}(CH_3OH_2^+),$$

où $(CH_3OH_2^+)$ désigne l'activité du proton solvaté avec comme état de référence la solution méthanolique infiniment diluée. Les mesures expérimentales nécessitent la réalisation d'une pile réversible, étalonnée avec des tampons de référence, décrite dans cette même publication. Au cours de détermination des $p_{CH_3OH_2^+}$ de solution destinées aux études polarographiques contenant un mélange tampon (0,01 M) et également un électrolyte-support (LiCl 0,1 M) nous avons montré que les indications de la pile E étaient inférieures à celles E_T obtenues en présence du seul tampon de référence T étalonné par de Ligny et Luykx ([2]) de $(p_{CH_3OH_2^+})_T$ connu. Nous avons établi que la variation de force ionique introduite par l'électrolyte support crée un potentiel de jonction différent dans les deux solutions d'étude et de référence; nous avons désigné cette différence par ΔE_j. Dans la présente Note, nous nous proposons de préciser l'importance de ce terme, qui intervient dans la relation générale applicable aux solutions méthanoliques :

(2) $$p_{CH_3OH_2^+} = (p_{CH_3OH_2^+})_T + \frac{E + \Delta E_j - E_T}{58}$$

et à ce sujet, nous allons décrire des recherches complémentaires.

Étude de la réversibilité de la pile a force ionique constante. — Un graphe $p_{CH_3OH_2^+} = f(E)$ peut être obtenu à partir des données de de Ligny et Luykx, mais celles-ci sont en nombre assez restreint. Aussi, avons-nous envisagé une autre méthode, tenant compte de nos résultats antérieurs.

En utilisant les mêmes notations que précédemment, nous écrivons en tenant compte du potentiel de jonction E_j de la solution

(3) $$E = E^0 - \frac{RT}{\mathcal{F}}\log_{10}(CH_3OH_2^+) + E_j$$

qui, puisque

$$(CH_3OH_2^+) = K\frac{(AH)}{(A)} = K\frac{[AH]}{[A^-]}\frac{\gamma_{AH}}{\gamma_{A^-}},$$

où les [ ] représentent les molarités et les γ les coefficients d'activité peut s'écrire :

$$(4) \qquad E = E^0 - 2{,}3\frac{RT}{\mathcal{F}}\log_{10}K + 2{,}3\frac{RT}{\mathcal{F}}\log_{10}\frac{[A^-]}{[AH]} + 2{,}3\frac{RT}{\mathcal{F}}\log_{10}\frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}} + E_j.$$

Pour vérifier expérimentalement cette expression, nous avons imposé *la condition* $[A^-]$ = Cte, ce qui entraîne γ_{A^-} = Cte. Nous modifions alors

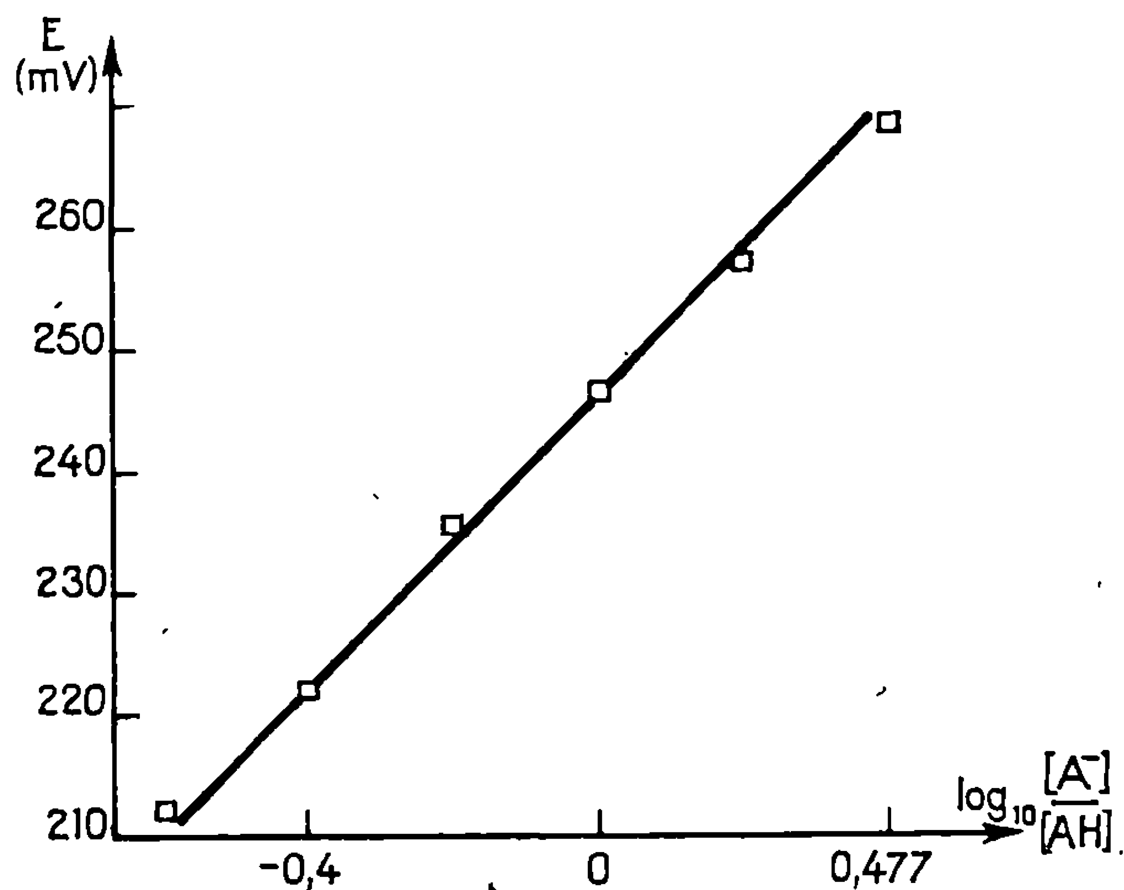


Fig. 1.

la teneur en AH pour lequel $\gamma_{AH} \simeq 1$, ce qui fait que bien que le rapport $[A^-]/[AH]$ varie, la force ionique du milieu peut être considérée comme constante et il en est de même du potentiel E_j. Pour K nous avons choisi des valeurs thermodynamiques déjà calculées pour plusieurs systèmes.

Il en résulte donc que si la molarité en A^- demeure constante, différents termes de l'expression (4) restent invariables (mais uniquement pour la valeur choisie pour $[A^-]$), leur somme peut être représentée par $(E^0)''$. La relation (4) s'écrit alors :

$$(5) \qquad E = (E^0)'' + 2{,}3\frac{RT}{\mathcal{F}}\log_{10}\frac{[A^-]}{[AH]}.$$

Sur la figure 1 nous avons représenté la variation de E (mesurée en millivolts) en fixant

$$[C_6H_5CO_2^-] = 10^{-2}\text{ M}$$

en fonction de $\log_{10}[C_6H_5CO_2^-]/[C_6H_5CO_2H]$ le rapport de ces deux molarités variant entre 0,25 et 3,0. La pente de la droite obtenue pour ce

tampon acide benzoïque-benzoate de sodium est de 58 ± 1 mV à 25°C, ce qui montre que la loi de Nernst est bien vérifiée. Des résultats analogues ont été obtenus avec d'autres tampons dans le méthanol :

	Pente.
Acide nitrique-nitrate de sodium	57 ± 1
» oxalique-oxalate acide d'ammonium	59 ± 1
» salicylique-salicylate de sodium	$57{,}5 \pm 1$

ÉTUDE DE LA PILE RÉVERSIBLE A DIFFÉRENTES FORCES IONIQUES. — Si nous effectuons une première série de mesures pour un mélange

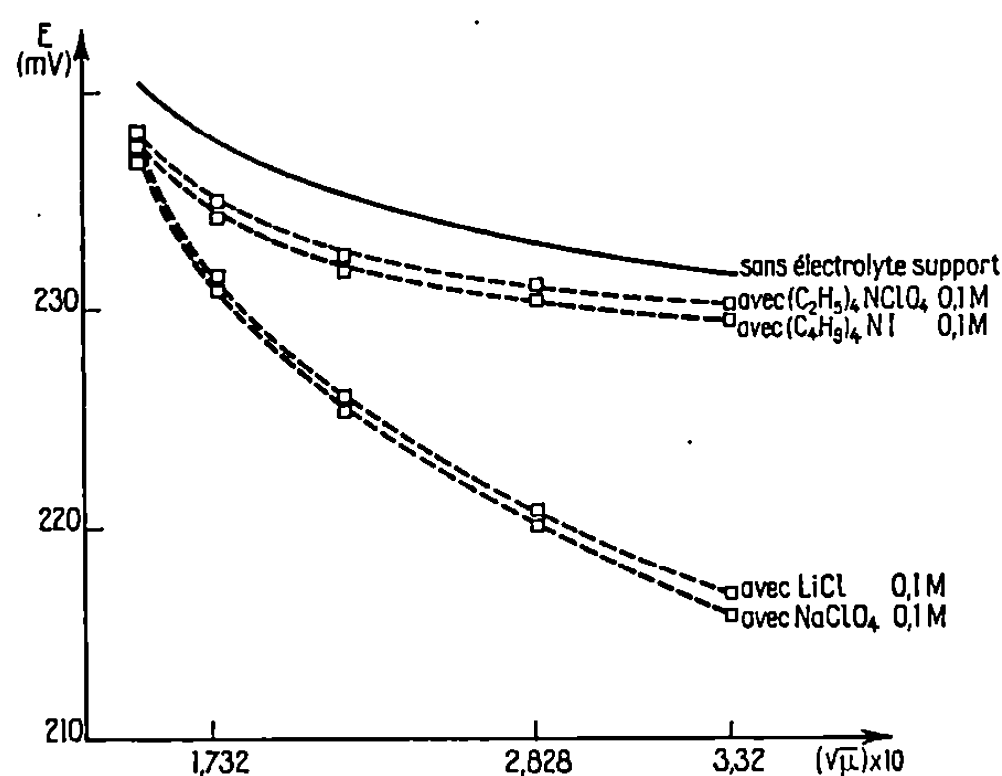


Fig. 2.

tel que $[A^-]/[AH] = r_1$ et de force ionique μ_1 nous pouvons écrire la relation

$$(6) \qquad E_1 = E^0 - 2{,}3\frac{RT}{\mathcal{F}}\log_{10}K + 2{,}3\frac{RT}{\mathcal{F}}\log_{10}r_1 + 2{,}3\frac{RT}{\mathcal{F}}\log_{10}\gamma_1 + (E_j)_1.$$

Si nous faisons d'autres mesures pour des mélanges de composition r_2 et de force ionique μ_2 nous aurons alors

$$(7) \qquad E_2 = E^0 - 2{,}3\frac{RT}{\mathcal{F}}\log_{10}K + 2{,}3\frac{RT}{\mathcal{F}}\log_{10}r_2 + 2{,}3\frac{RT}{\mathcal{F}}\log_{10}\gamma_2 + (E_j)_2,$$

d'où par différence :

$$(8) \qquad \Delta E = 2{,}3\frac{RT}{\mathcal{F}}\log_{10}\frac{r_1}{r_2} + 2{,}3\frac{RT}{\mathcal{F}}\log_{10}\frac{\gamma_1}{\gamma_2} + (E_j)_1 - (E_j)_2.$$

Si nous opérons dans des conditions où $r_1 = r_2$, c'est-à-dire dans des mélanges acide-base conjuguée de même composition, mais où les forces ioniques sont différentes, il vient :

$$(9) \qquad \Delta E = 2{,}3\frac{RT}{\mathcal{F}}\log_{10}\frac{\gamma_1}{\gamma_2} + \Delta E_j.$$

Remarquons que lors de l'étude des mélanges tampons envisagée dans notre Note précédente ([1]), la condition $r_1 = r_2 = 1$ ne constitue qu'un cas particulier pour l'application de la relation (9).

Toutefois, en utilisant la méthode expérimentale de détermination de ΔE_j déjà décrite ([1]) nous avons trouvé les valeurs suivantes entre chaque solution tampon de référence de molarité 0,01 M et les solutions destinées aux études polarographiques contenant outre le dépolarisant (10^{-3} M) et le mélange tampon de molarité 0,01 M, l'électrolyte support (LiCl, 0,1 M) :

Tampon oxalique	15	mV
» salicylique	14	»
» benzoïque	14,5	»

soit, en définitive des valeurs assez voisines. Dans la relation (9) l'on peut d'ailleurs remarquer que la valeur de la constante K du couple acide-base ne figure pas.

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ÉLECTROLYTE SUPPORT. — Jusqu'à présent nous avons fait varier la nature du couple acide-base conjuguée utilisé comme mélange tampon, les proportions de ces constituants ainsi que la force ionique du milieu en modifiant la teneur de l'électrolyte support LiCl utilisé dans le méthanol pour les recherches polarographiques.

Afin de préciser l'importance des potentiels de jonction mis en évidence, nous avons utilisé d'autres électrolytes supports ayant des constantes de dissociation voisines de celles de LiCl, toujours à la molarité de 0,1 M. Les courbes $E = f(\sqrt{\mu})$ ainsi obtenues sont représentées sur la figure 2, bien entendu toutes ces expériences ont été réalisées en tampon benzoïque 0,01 M. En nous plaçant à la force ionique correspondant à celle des conditions d'études polarographiques nous constatons que ΔE_j varie dans de larges proportions avre la nature de l'électrolyte support.

CONCLUSION. — Sur le plan théorique, nous nous proposons de poursuivre les recherches concernant une justification des valeurs des E_j et des ΔE_j. Sur le plan pratique nos recherches ont permis de préciser les facteurs dont dépend le terme correctif ΔE_j qui figure dans l'expression de l'équation (2) : force ionique, nature de l'électrolyte support.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

([1]) J. PARIS et P. BELIN, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 569.

([2]) C. L. DE LIGNY, LUYKX, REHBACH et WIENEKE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 79, 1960, p. 699 et 713.

(*Université de Tours,*
Laboratoire de Chimie physique,
avenue Monge,
parc de Grandmont, 37-*Tours,*
Indre-et-Loire.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur un effet qui accompagne l'oscillation de flexion des éprouvettes ferromagnétiques.* Note (*) de M. **Tiberiu Wächter**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un grand nombre d'effets (frottement interne, effet Procopiu, effet Matteucci, effet Wiedeman) sont étudiés sur des éprouvettes cylindriques ou sur des couches cylindriques obtenues par voie électrolytique. Les éprouvettes présentent une anisotropie uni- ou biaxiale dépendant du traitement thermique subi ([1]).

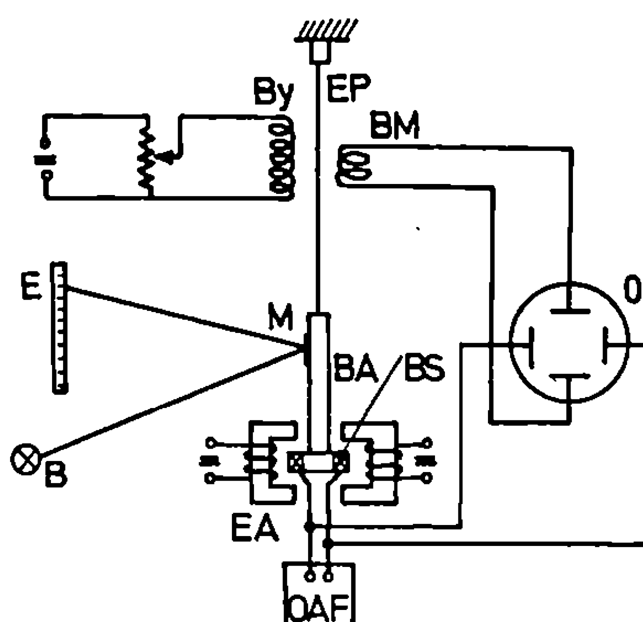


Fig. 1. — L'appareil expérimental.

Nous étudions dans cette Note la force électromotrice induite dans une bobine sonde qui entoure l'éprouvette pleine située dans un champ magnétique longitudinal et exécutant des oscillations de flexion de fréquence et amplitude constantes. Les éprouvettes sont des couches de nickel (épaisseur : 100 μm) déposées par voie électrolytique sur une lame de cuivre (dimensions : 45 × 8 × 1,5 mm) dans une solution :

$NiSO_4 + 7H_2$:	10 g/l	Saccharine :	0,8 g/l
$NiCl_2 + 6H_2O$:	5 »	pH 4,	$j = 60$ mA/dm²
H_3BO_3 :	30 »		

L'appareil utilisé est présenté sur la figure 1.

Dans le cas de la figure 2 dans laquelle la direction d'aimantation facile ne coïncide pas avec l'axe longitudinal de l'éprouvette, en supposant qu'elle possède une anisotropie biaxiale, l'énergie contenue dans l'unité de volume à un moment donné s'exprime ([2])

$$W = \frac{1}{4} K \sin^2 2 (\psi - \alpha) + \frac{3}{2} \lambda_s \sigma_1 \sin^2 \alpha - H_y M_s \cos \alpha, \qquad (1)$$

où K est la constante d'anisotropie de l'éprouvette, α l'angle formé par le vecteur d'aimantation M_s et l'axe longitudinal, λ_s la valeur de saturation de la magnétostriction, σ_I l'amplitude de la charge unitaire axiale dans la section I (*voir fig.* 2) et H_y est le champ magnétique longitudinal.

Le lieu géométrique, dénommé la courbe critique, qui sépare la région avec deux orientations, de la région avec une seule orientation d'équilibre

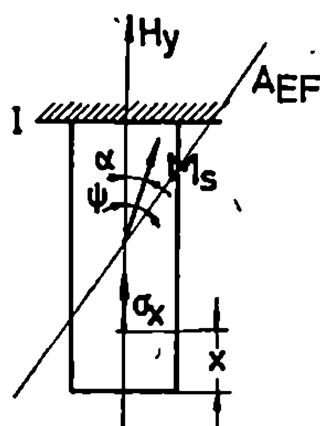


Fig. 2. — La topographie de la méthode.

pour le vecteur d'aimantation M_s est la solution du système suivant :

$$\frac{\partial W}{\partial \alpha} = 0, \qquad \frac{\partial^2 W}{\partial \alpha^2} = 0. \tag{2}$$

Nous avons calculé les familles des courbes $\psi = ct$ α-variable en utilisant un mini-ordinateur « Friden » 5610. L'une des courbes critiques est présentée dans la figure 3, dans le plan

$$h_y = \frac{H_y M_s}{2K}, \qquad h_s = \frac{3\lambda_s \sigma_I}{4K}. \tag{3}$$

Le courant par la bobine BS étant sinusoïdal on peut supposer pour σ_I, et ainsi pour h_s une variation de telle forme. Par conséquence, l'état d'aimantation d'éprouvette décrit le segment $\overline{ad}$ dans le plan $(h_s; h_y)$ de la figure 3 *a*.

Pour les éprouvettes biaxiales étudiées on obtient théoriquement sur le modèle proposé les conclusions suivantes, vérifiées par l'expérience :

a. Pour un $h_y < h_{cr}$ critique il y a deux impulsions inégales, de signe contraire, situées asymétriquement dans deux demi-périodes successives, donc le vecteur d'aimantation exécute deux inversions partielles inégales;

b. Dans la situation de *a* on trouve aussi un h_{scr} critique, donc l'amplitude des oscillations doit dépasser une certaine valeur minimale pour l'apparition des impulsions; celles-ci n'apparaissent pas si $h_{sm} < h_{scr}$;

c. Pour $h_y \geqq h_{cr}$ les impulsions manquent, donc le vecteur d'aimantation exécute seulement des rotations continues;

d. Si on change le signe de h_y les observations décrites restent valables mais il faut préciser que les impulsions changent leur signe;

e. L'influence de l'angle ψ formé par l'axe d'aimantation facile et l'axe longitudinal est la suivante :

— à $\psi = 0$, l'effet ne s'observe pas;

— pour la variation de ψ jusqu'à 22°30′ les impulsions deviennent plus symétriques en valeur et position.

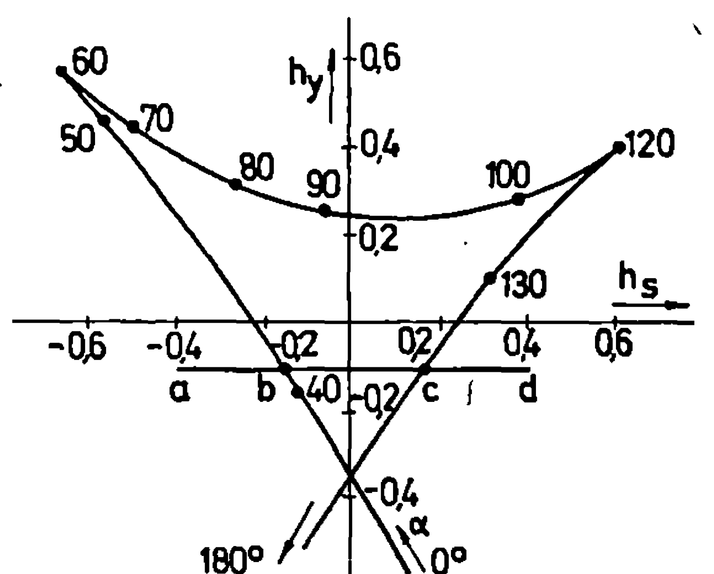


Fig. 3 *a*.

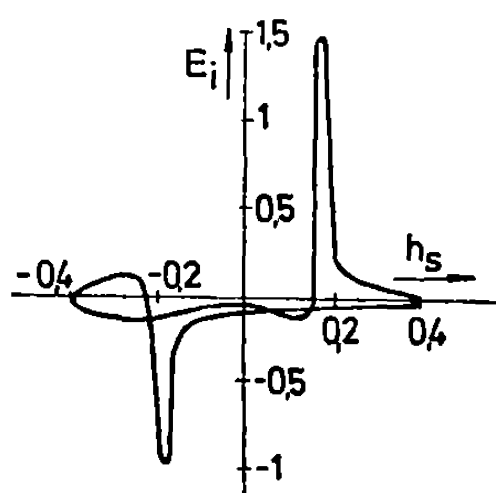


Fig. 3 *b*.

Fig. 3. — L'intersection de la courbe critique $\psi = 20°$ avec le segment $\overline{ad}$ de l'état d'aimantation $h_{sm} = -0{,}4$, $h_y = -0{,}1$ (*a*) et la force électromotrice E_i calculée (*b*).

Dans la figure 3 *b* on représente dans les unités relatives la tension induite calculée pour $h_y = -0{,}1$ et $h_{sm} = 0{,}4$ en bonne concordance avec les résultats expérimentaux. La déflexion horizontale est assurée par un signal proportionnel avec h_s.

En utilisant la relation (1) :

$$W = K \sin^2(\psi - \alpha) + \frac{3}{2} \lambda \sigma_I \sin^2 \alpha - H_y M_s \cos \alpha \quad (4)$$

correspondant aux éprouvettes avec une anisotropie uniaxiale, de la même façon que pour les biaxiales, l'effet ne se présente pas, ce qui se confirme par l'expérience.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) B. F. Rothenstein, A. Policec, C. Anghel et M. Lupulescu, *Phys. Stat. Sol.*, 19, 1967, p. 613.

(2) I. S. Edelman, *Fiz. Metallov i Metalloved*, 20, 1965, p. 683.

(*Centre de Calcul électronique,*
str. Cal. Sagului B, 18, sc. A, ap. 4,
Timişoara,
République Socialiste
de Roumanie.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par microscopie électronique de la morphologie des précipités dans les joints symétriques de flexion.* Note (*) de MM. CHRISTIAN RANSON, JACQUES LÉVY et CLAUDE GOUX, présentée par M. Georges Chaudron.

Ayant préparé des bicristaux d'alliage aluminium-cuivre, nous avons examiné au microscope électronique la précipitation intergranulaire dans des joints symétriques de flexion. Cette étude a montré que les arêtes des précipités sont des traces dans le plan de joint des plans les plus denses ({ 111 }, { 002 }, { 022 } et { 113 }) des cristaux adjacents. La morphologie des précipités est donc conditionnée par l'angle de désorientation du bicristal.

L'étude de la précipitation intergranulaire par microscopie électronique en transmission [(1), (2)] est le plus souvent limitée par le caractère aléatoire des joints de grains observés dans les matériaux polycristallins et est rendue difficile par la position de ces joints [(3), (4)]. En effet, et principalement dans le cas où les traitements thermiques de précipitation sont effectués sur les lames minces dans un microscope à platine chauffante, presque tous les joints sont perpendiculaires à la lame, c'est-à-dire qu'ils sont vus par leur trace et que les détails de leur structure ne peuvent être atteints. Quant aux caractères cristallographiques de ces joints, ils sont déterminés *a posteriori* au moyen des diagrammes de diffraction et avec une précision assez médiocre.

Nous avons tout d'abord préparé des bicristaux d'alliage aluminium-cuivre. Utilisant un métal dont la teneur moyenne en cuivre est de 4 %, après fusion et solidification directive, cette teneur varie de la tête à la queue du barreau. Nos échantillons ont tous été prélevés en tête, dans une zone où la teneur en cuivre est environ de 2 % (cette teneur a été contrôlée par dosage à la microsonde de Castaing). L'orientation des deux cristaux adjacents au joint est imposée avec une grande précision (5). Nous avons étudié des joints de grains de flexion symétrique autour de [001] et d'angle θ variable.

Les échantillons subissent un traitement thermique dans des fours à air : un maintien en température d'au moins 100 h à environ 540°C, terminé par une trempe à l'eau froide, est immédiatement suivi d'un revenu arrêté lui aussi à l'eau. Les résultats que nous présentons ici ont été obtenus avec des échantillons traités simultanément; le revenu fut de 24 h à 220°C.

Utilisant une technique mise au point dans notre laboratoire (6) nous prélevons dans l'échantillon traité une lame bicristalline dont l'épaisseur est inférieure à 0,1 mm et dont le plan fait un angle faible avec le plan

du joint de grains. Cette lame est ensuite amincie par polissage électrolytique. Nous avons déterminé des conditions de polissage qui ne provoquent pas de corrosion intergranulaire.

Dans les joints que nous avons observés les précipités apparaissent comme des disques, des plaques, des bâtonnets lancéolés ou même, spécialement pour le bicristal tel que $\theta = 53°08'$ comme des aiguilles. Des lames perpendiculaires au joint ont été préparées et examinées : nous avons ainsi vérifié que, à ce stade de la précipitation, les précipités sont toujours plats et contenus dans le joint (en particulier les aiguilles ne sont pas des plaquettes vues sur la tranche). Très souvent un précipité présente plusieurs arêtes nettes. Nous sommes parvenus à rattacher les orientations de ces arêtes, et donc les formes possibles des précipités, intergranulaires, aux caractères cristallographiques des joints qui les contiennent.

Les angles entre les arêtes des précipités et l'axe de flexion du joint sont, pour un bicristal donné, en petit nombre : à la précision des mesures près, ces angles sont ceux que font l'axe de flexion et les traces, dans le plan de joint, des plans les plus denses ($\{111\}$, $\{002\}$, $\{022\}$ et $\{113\}$) des cristaux adjacents.

La figure 1 a été obtenue avec un échantillon dont l'angle de désorientation θ vaut 45°. Les angles entre les arêtes des précipités et l'axe de flexion sont voisins de 37°4', 47'2', 69°, 22°7', 66°4', 77°3' et 79°7' : ces angles sont respectivement, avec [001], des traces dans le plan de joint des plans $(\bar{1}11)$, (022), (202), (131), $(\bar{3}11)$, $(\bar{1}13)$, (311) et (113) (*fig.* 2).

On remarque, en particulier, que le précipité A (respectivement B) (*fig.* 2) est limité par des côtés appartenant aux plans (202) et (311) [respectivement $(20\bar{2})$ et $(31\bar{1})$]. Pour le joint de macle (210), qui peut être décrit comme joint de flexion symétrique autour de [001] avec un angle de désorientation de 53°13', ces deux arêtes ont des directions parallèles : ce sont en effet des rangées $[1\bar{2}1]$ ou $[1\bar{2}\bar{1}]$ qui font avec l'axe de flexion l'angle de 65°9'. Ces rangées sont aussi traces dans le plan de joint des autres plans denses (111) et $(\bar{1}13)$. Ceci expliquerait donc pourquoi sur la

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Précipitation dans un joint de flexion symétrique désorienté de 45° autour de [001].

Fig. 2. — Indices des plans dont la trace dans le joint est une arête du précipité (la ligne pointillée indique la limite du joint).

Fig. 3. — Précipités dans un joint de macle (210).

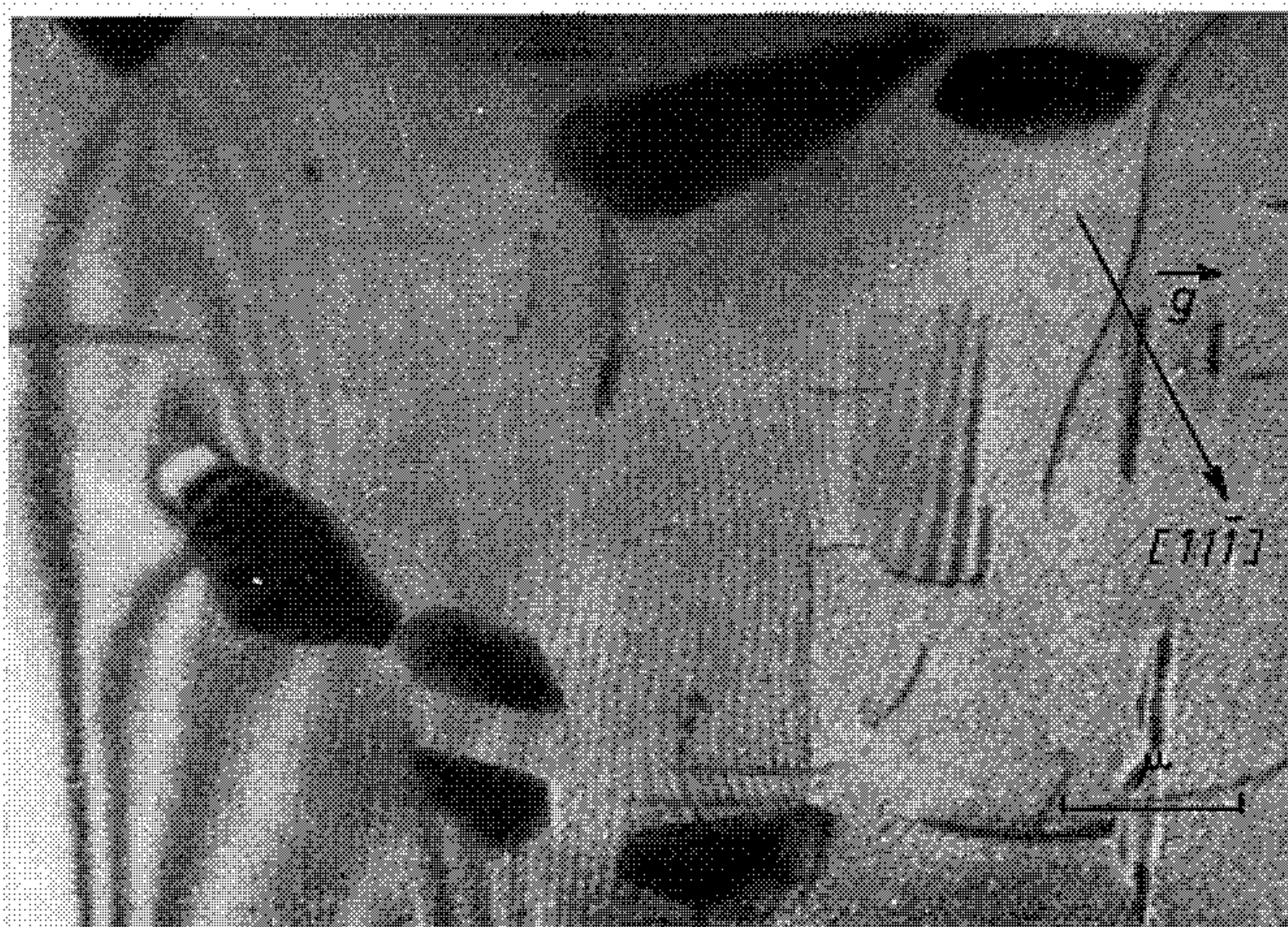

$\vec{g}$
$[11\bar{1}]$

Fig. 1.

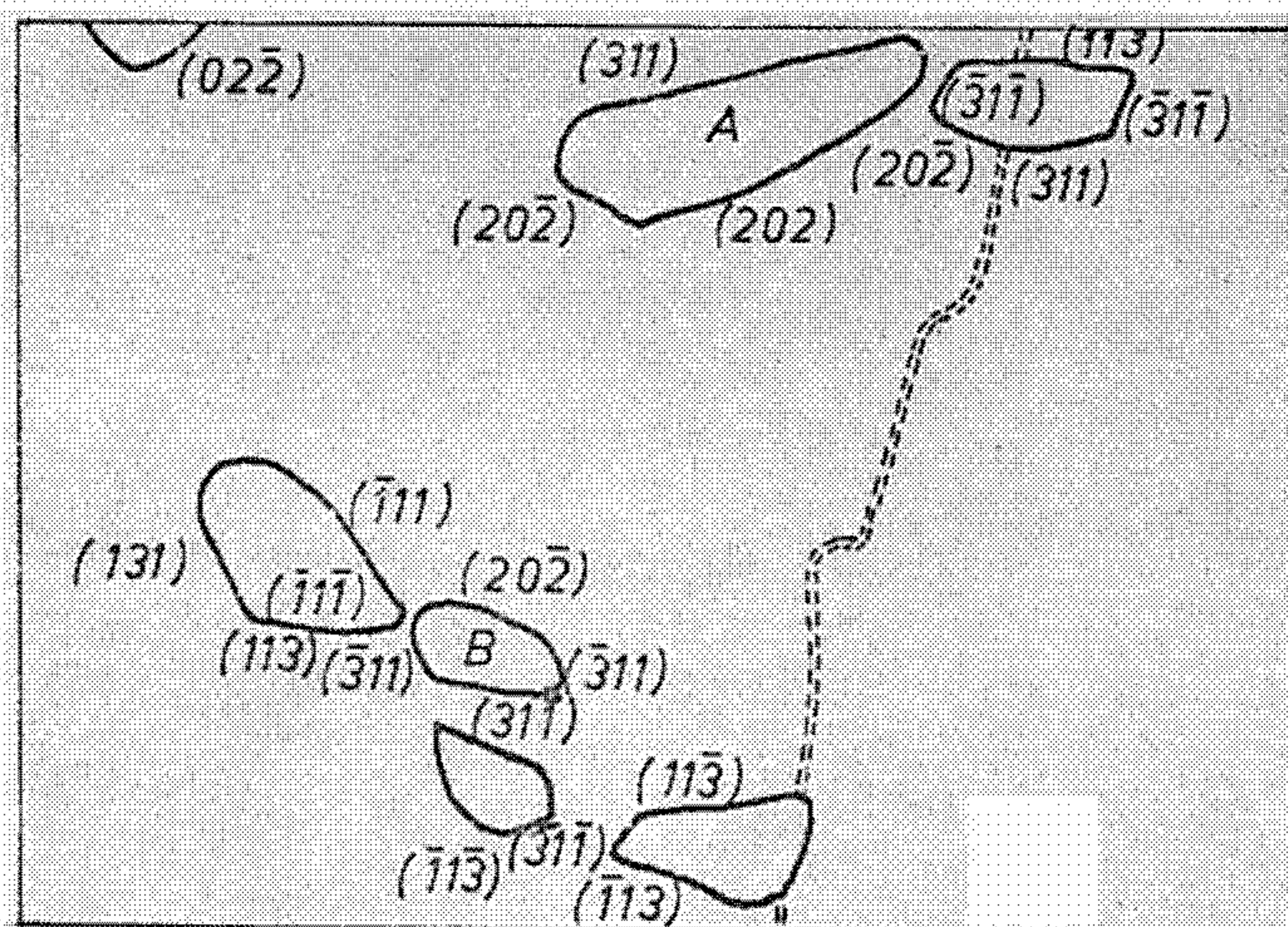

$(02\bar{2})$
(311)
A
$(20\bar{2})$
(202)
(113)
$(\bar{3}1\bar{1})$
$(\bar{3}1\bar{1})$
$(20\bar{2})$
(311)
$(\bar{1}11)$
(131)
$(\bar{1}1\bar{1})$
(113)
$(\bar{3}11)$
$(20\bar{2})$
B
$(\bar{3}11)$
$(31\bar{1})$
$(11\bar{3})$
$(\bar{1}1\bar{3})$
$(31\bar{1})$
$(\bar{1}13)$

Fig. 2.

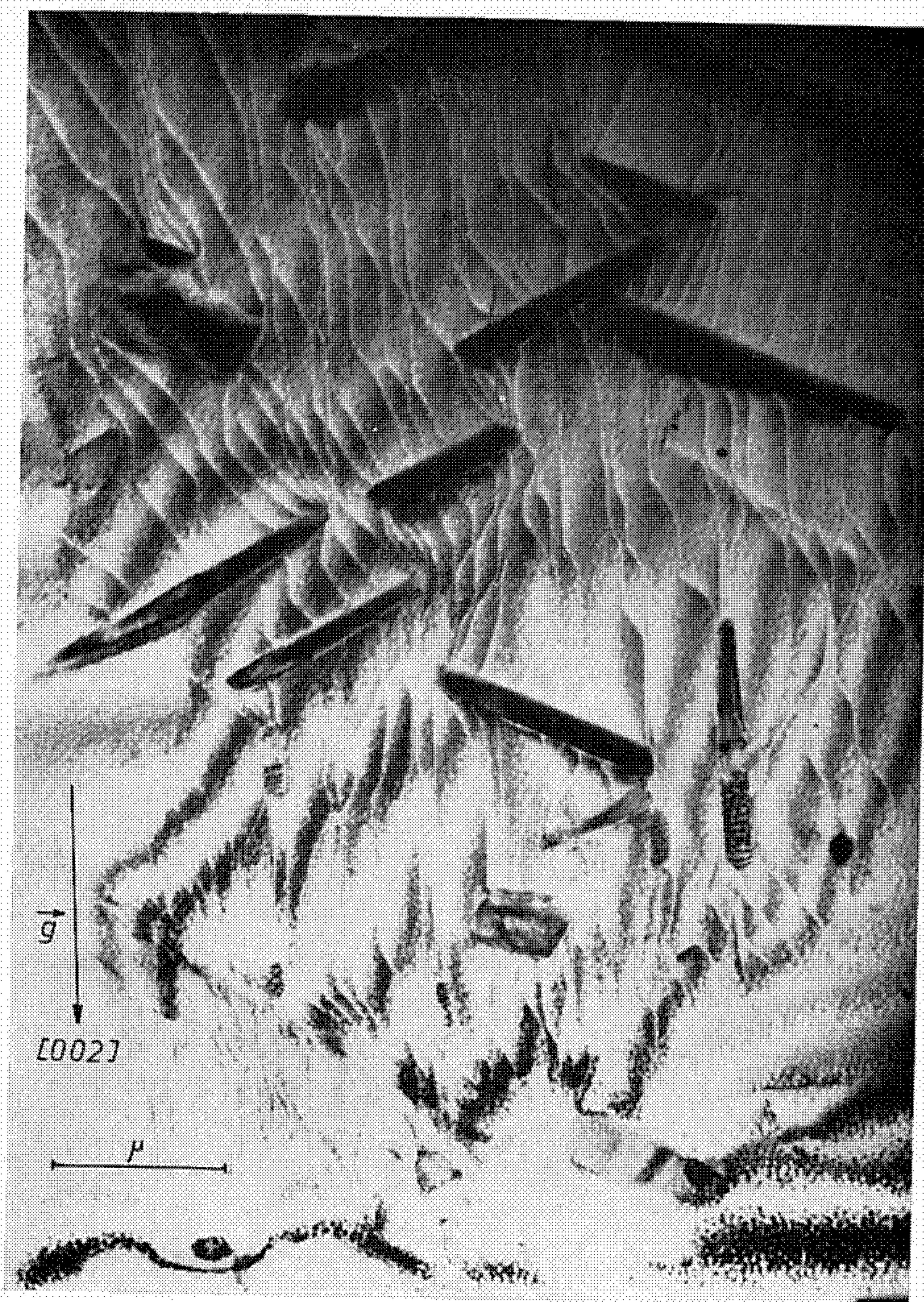


Fig. 3.

figure 3, micrographie d'un joint de macle (210), les précipités sont presque tous des aiguilles orientées suivant $[12\bar{1}]$ et $[1\bar{2}\bar{1}]$.

Le faciès des précipités intergranulaires paraît donc pouvoir être relié de manière satisfaisante à la cristallographie du joint de grains correspondant.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) P. N. T. UNWIN et R. B. NICHOLSON, *Acta Met.*, 17, 1969, p. 1379.
(2) P. N. T. UNWIN, G. W. LORIMER et R. B. NICHOLSON, *Acta Met.*, 17, 1969, p. 1363.
(3) D. VAUGHAN, *Acta Met.*, 16, 1968, p. 563.
(4) D. VAUGHAN, *Acta Met.*, 18, 1970, p. 183.
(5) C. GOUX, *Mém. scient., Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 661.
(6) J. LÉVY et C. GOUX, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 697.

(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,*
42-*Saint-Étienne, Loire.)*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. *Nouvelles conformations de copolypeptides ordonnés à base de L-alanine et de glycine.* Note (*) de

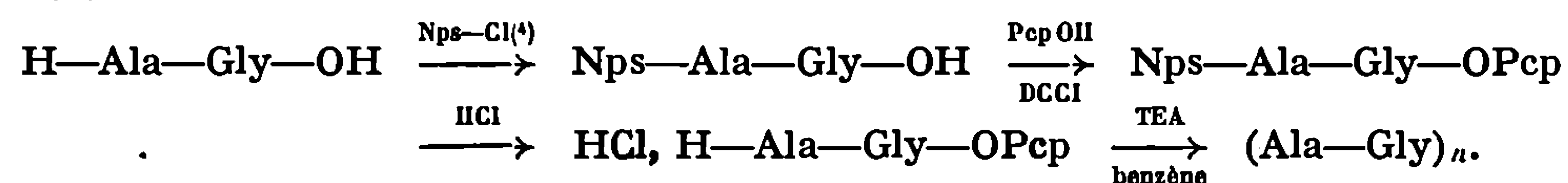
MM. **André Brack** et **Gérard Spach**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation et la caractérisation de copolypeptides ordonnés du type $(Ala_x\text{-}Gly_y)_n$ est décrite. L'étude spectroscopique et cristallographique des premiers termes de cette série à l'état solide montre que chacun d'entre eux adopte une conformation particulière en plus de la structure β.

L'étude conformationnelle de polypeptides en tant que modèles d'intérêt physicochimique et biologique a pris un nouvel essor depuis que l'on sait préparer des copolypeptides comportant deux ou plusieurs résidus d'acides α-aminés disposés dans un ordre déterminé dans la chaîne. Parmi ceux-ci, il nous a paru intéressant d'étudier les copolypeptides du type $(Ala_x\text{-}Gly_y)_n$, en raison de leur ressemblance chimique avec certaines soies naturelles ([1]) et des conformations particulières qu'adoptent les résidus alanyle et glycyle lorsqu'ils sont engagés dans un homopolymère; en effet, en plus de la forme étirée β, commune aux deux homopolypeptides, la polyalanine n'est connue que sous la conformation hélicoïdale α, tandis que la polyglycine peut adopter une forme particulière, dite forme II ([2]). Il s'agit alors de savoir comment le présence simultanée de ces deux acides aminés dans une même chaîne se répercute sur la structure secondaire.

Nous avons donc entrepris l'étude de poly(Ala_2-Gly), poly(Ala-Gly), poly(Ala-Gly_2) et poly(Ala-Gly_3). L'étude du poly(Ala-Gly_3) a déjà fait l'objet d'une publication préliminaire ([3]).

Préparation et caractérisation des polymères. — Le polydipeptide $(Ala\text{-}Gly)_n$ a été obtenu à partir du dipeptide commercial par la suite de réactions



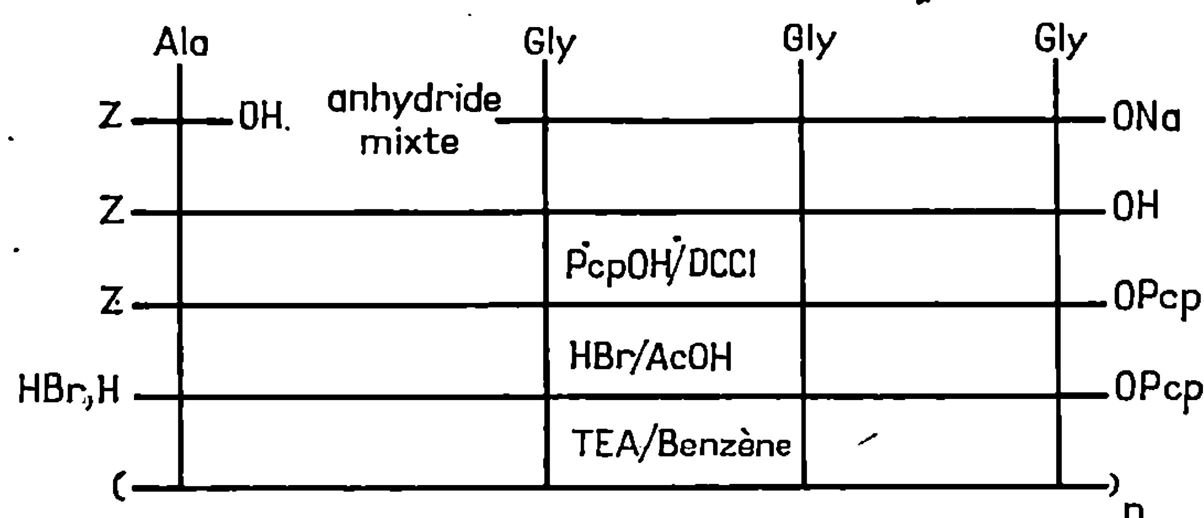
$$\text{H—Ala—Gly—OH} \xrightarrow{\text{Nps—Cl}(^4)} \text{Nps—Ala—Gly—OH} \xrightarrow[\text{DCCI}]{\text{PcpOH}} \text{Nps—Ala—Gly—OPcp}$$
$$\xrightarrow{\text{HCl}} \text{HCl, H—Ala—Gly—OPcp} \xrightarrow[\text{benzène}]{\text{TEA}} (\text{Ala—Gly})_n.$$

Les autres copolypeptides ont été obtenus selon un schéma réactionnel analogue à celui représenté ci-dessous pour la préparation du polytétrapeptide.

Pour préparer les autres polymères, le tripeptide glycylglycylglycine est remplacé par les dipeptides alanylglycine et glycylglycine. Les polycondensations ont été amorcées par l'addition de triéthylamine (2,5 équiv) au bromhydrate de départ mis en suspension très concentrée (1 M) dans le benzène. Les polymères sont isolés avec un rendement de 60 à

80 % après avoir été purifiés par dialyse en solution aqueuse de LiBr à 60 %.

Ils ont été caractérisés par leur pouvoir optique rotatoire molaire $[m_D] = [\alpha]_D \cdot M/100$ (M étant la masse moléculaire du motif de répétition) et



leur viscosité spécifique réduite η_{sp}/c dans l'acide dichloracétique :

	$(Ala_2\text{-}Gly)_n$.	$(Ala\text{-}Gly)_n$.	$(Ala\text{-}Gly_2)_n$.	$(Ala\text{-}Gly_3)_n$.
$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (ml/g).......	38,7	38,1	36,5	59,2
$[m]_D^{25}$ (deg)......	—35	—105,8	—107,3	—111,0

La masse moléculaire de l'échantillon $(Ala\text{-}Gly_2)_n$ en solution dans LiBr 60 %, mesurée par diffsuion de la lumière, est égale à 14 000.

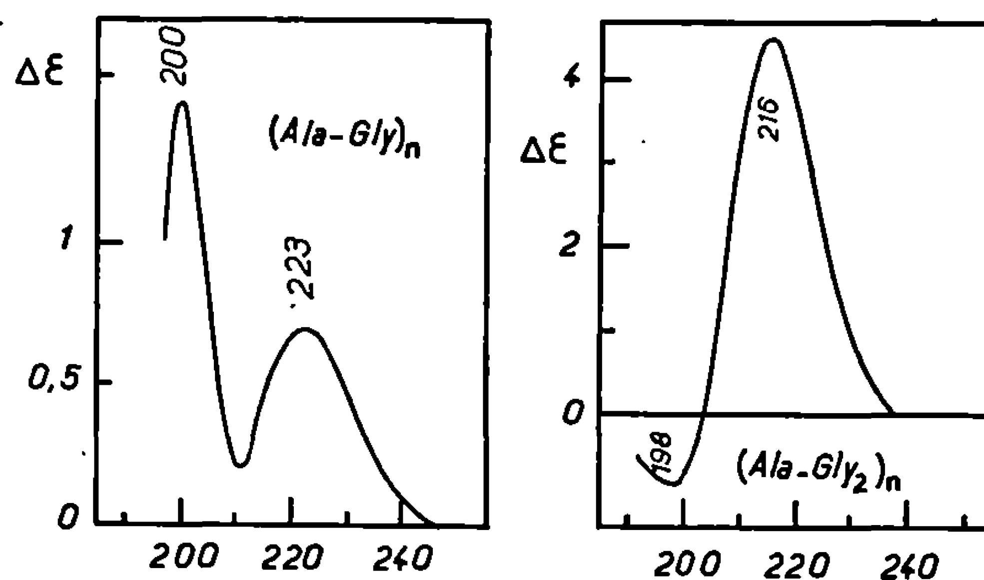
Étude conformationnelle des copolypeptides $(Ala_x\text{-}Gly_y)_n$ a l'état solide. — Chaque échantillon a été placé dans les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir la structure β, l'hélice α de la polyalanine ou la forme II de la polyglycine. Pour chaque copolymère, nous avons obtenu la forme β à l'état solide en évaporant une solution dans l'acide dichloracétique. Cette structure a été caractérisée par la bande d'absorption infrarouge à 1630 cm^{-1} et par les espacements mesurés sur les clichés de poudre.

En plus de cette structure β, les copolypeptides que nous avons préparés adoptent une autre forme à l'état solide lorsqu'ils sont précipités par l'eau à partir d'une-solution dans LiBr à 60 %, à l'exception du poly$(Ala_2\text{-}Gly)$ dont la seconde forme a été obtenue après évaporation d'un mélange d'acide trifluoracétique et de chloroforme. La structure de ces formes a été étudiée au moyen de la spectroscopie infrarouge et de la diffraction des rayons X sur des échantillons en poudre. De l'examen des copolymères pour lesquels x est différent de y, il ressort que tous les résidus d'acides aminés de la chaîne ont la même conformation, celle que prend le résidu prédominant lorsqu'il est engagé dans l'homopolypeptide correspondant. C'est ainsi que le poly$(Ala_2\text{-}Gly)$ se comporte comme une hélice α, tandis

que les copolymères riches en glycine adoptent une structure présentant de grande analogies avec celle de la polyglycine II : la bande d'absorption infrarouge amide I se situe entre 1650 et 1655 cm^{-1} et le cliché de poudre présente une raie très intense entre 4,24 et 4,30 Å. Les paramètres des mailles [5] sont compatibles avec une structure du type polyglycine II. C'est la première fois que l'on met en évidence l'existence d'une structure de ce type pour des copolypeptides ne contenant pas de résidus prolyles.

La deuxième forme de poly(Ala-Gly) à l'état solide possède un spectre infrarouge et un cliché de poudre analogues à ceux décrits précédemment; toutefois, les dimensions de la maille déterminée par B. Lotz [6] sont incompatibles avec une structure du type polyglycine II. Il semble donc qu'il s'agisse dans ce cas d'une nouvelle structure polypeptidique. On peut envisager un modèle dans lequel les deux résidus d'acides aminés adoptent chacun une conformation particulière, identique à celle qu'ils prennent respectivement dans une hélice α et une structure étirée β ou dans l'une des structures proposées par Venkatachalam [7] pour l'unité peptidique Ala-Gly.

Nous avons mesuré le dichroïsme circulaire de ces nouvelles formes en suspension dans l'eau, entre deux fenêtres en quartz; le spectre de $(\text{Ala-Gly}_2)_n$ apporte les premiers renseignements sur les propriétés optiques des structures du type polyglycine II, tandis que le spectre de $(\text{Ala-Gly})_n$ confirme l'originalité de cette structure, puisqu'il ne correspond à aucun spectre connu.



Dans le petit domaine que nous avons exploré, nous avons pu montrer que les copolypeptides ordonnés du type $(\text{Ala}_x\text{-Gly}_y)_n$ à l'état solide peuvent adopter, en plus de la structure β, une forme particulière. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus, d'une part avec les copolypeptides riches en glycine, qui adoptent une structure du type polyglycine II et d'autre part, avec le polydipeptide $(\text{Ala-Gly})_n$ qui prend une conformation nouvelle. Celle-ci présente, en outre, des analogies avec la

forme soluble de certaines soies dont la structure n'a pas encore été élucidée.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

(1) C. H. Bamford, A. Elliott et W. E. Hanby, *Synthetic Polypeptides*, Acad. Press, New York, 1956, p. 369.

(2) F. H. C. Crick et A. Rich, *Nature*, 176, 1955, p. 780.

(3) A. Brack et G. Spach, *Peptides*, 1968, *Actes du 9e Symposium européen sur les Peptides*, Orsay, 1968; North Holland Publ. Cie, Amsterdam, 1968, p. 45.

(4) Les abréviations utilisées sont celles qui ont été proposées par la Commission de nomenclature IUPAC-IUB (*J. Biol. Chem.*, 241, 1966, p. 527) avec Nps, o-nitrophénylsulfényle; Pcp, pentachlorophényle; DCCI, dicyclohexylcarbodiimide; Z, benzyloxycarbonyle. D'autre part, dans l'écriture de la L-alanine ne figure plus le symbole L.

(5) B. Lotz, Communication personnelle.

(6) B. Lotz, *Meeting of the American Physical Society*, Dallas, mars 1970.

(7) C. M. Venkatachalam, *Biopolymers*, 6, 1968, p. 1425.

(*Centre de Biophysique moléculaire, La Source, 45-Orléans, Loiret.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la structure des polymères organisés par diffraction des rayons X aux petits angles, et microscopie électronique.* Note (*) de MM. **Joël Rossi, Bernard Gallot** et **Charles Sadron**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons solidifié des gels organisés obtenus en mettant un copolymère biséquencé en présence d'un « solvant » monomère [(1), (2)]. Nous avons étudié par diffraction des rayons X et microscopie électronique la structure des échantillons solides obtenus. Les résultats nous ont paru beaucoup plus clairs et plus complets que ceux que certains auteurs ont obtenu par microscopie électronique de films préparés par évaporation d'un solution diluée [(3) à (6)].

1. Préparation d'échantillons solides. — Nous avons préparé des solutions de copolymères séquencés de concentrations comprises entre 95 et 1 % de polymère, en utilisant comme solvant un monomère. Nous avons polymérisé le solvant à 25°C par action d'un rayonnement ultraviolet. Nous avons effectué des coupes minces, dont l'épaisseur est de l'ordre de 500 Å, avec un ultramicrotome « LKB », et nous les avons contrastées par fixation de tétroxyde d'osmium sur les doubles liaisons des séquences polydiène (7). Pour les concentrations correspondant au domaine des structures mésomorphes, nous avons vérifié par diffraction des rayons X que la structure existant avant polymérisation, était conservée après polymérisation, et nous avons déterminé ses nouveaux paramètres. Pour illustrer la méthode que nous venons de décrire, nous allons prendre l'exemple de deux copolymères polyisoprène-polyvinyl-2 pyridine (IVP. 21 et IVP. 24) et d'un copolymère polystyrène-polybutadiène (SB. 31), dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau I.

Copolymère.	M_w (1re séquence).	% (1re séquence).	Masse totale calculée.
IVP. 21	55 000	55	100 000
IVP. 24	24 500	60,5	40 500
SB. 31	49 000	80	51 300

2. Étude du domaine des structures mésomorphes. — A. *Cas de la structure lamellaire.* — En dissolvant les copolymères IVP. 24 ou IVP. 21 dans l'acétate de vinyle (AcV) ou dans le méthacrylate de méthyle (MMA), on obtient, comme le montre la diffraction des rayons X, une structure lamellaire avant et après polymérisation du solvant, pour des concentrations en solvant inférieures à 40 %.

Les figures 1 et 2 sont caractéristiques des clichés de microscopie électronique pour la structure lamellaire. Dans ces figures, les bandes noires contiennent les séquences polyisoprène colorées par le tétroxyde d'osmium, et les bandes blanches contiennent les séquences de polyvinyl-2 pyridine.

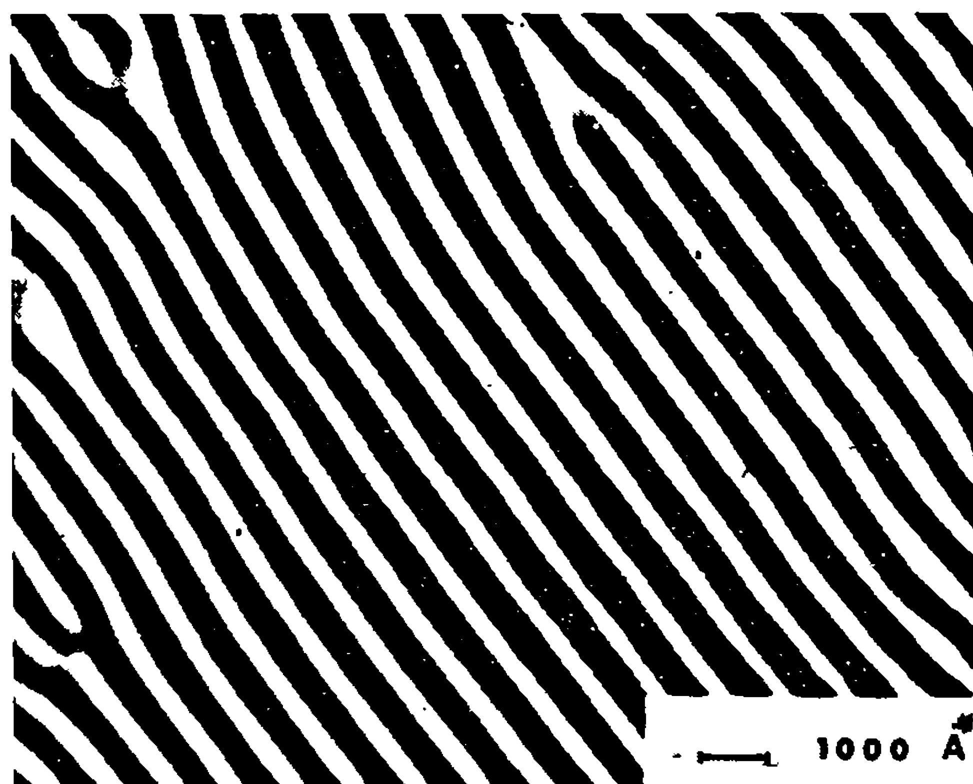


Fig. 1. — Copolymère IVP. 21 + 21 % de polyacétate de vinyle.

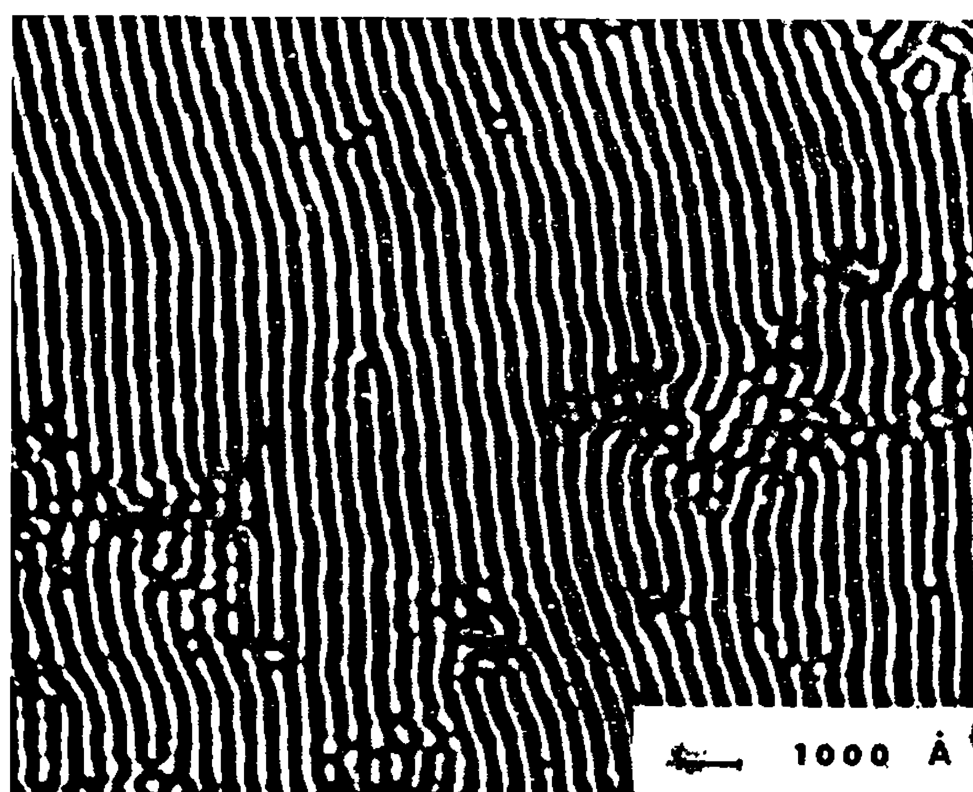


Fig. 2. — Copolymère IVP. 24 + 25 % de polyméthacrylate de méthyle.

B. *Cas de la structure hexagonale.* — La diffraction des rayons X montre que le copolymère polystyrène-polybutadiène SB. 31 en solution dans le MMA, solvant préférentiel de la séquence polystyrène, présente avant et après polymérisation du MMA une structure hexagonale lorsque la concentration en MMA est inférieure à 40 %. La figure 3 représente le cliché obtenu pour un plan de coupe perpendiculaire à l'axe des cylindres. Dans cette figure, les cercles noirs correspondent aux cylindres de polybutadiène.

C. *Comparaison des résultats de microscopie et de rayons X.* — L'examen du tableau II montre qu'il y a accord entre les valeurs des paramètres structuraux obtenus par les deux méthodes utilisées. *d* représente l'épaisseur totale d'un feuillet, D la distance entre les axes de deux cylindres voisins.

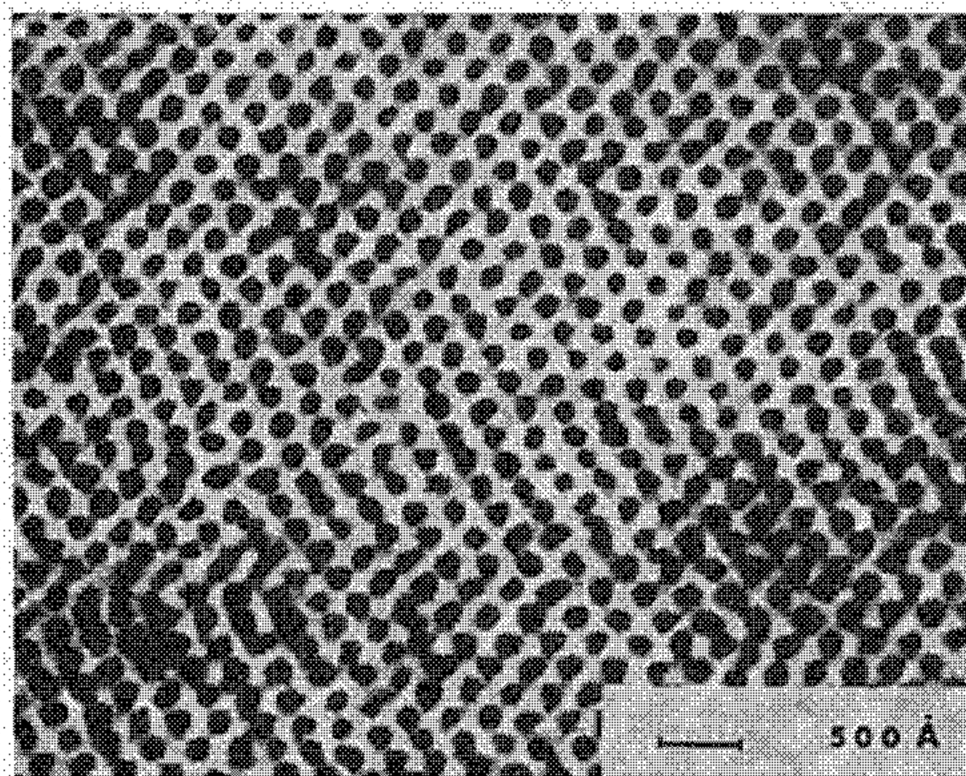


Fig. 3. — Copolymères SB. 31 + 30 % de polyméthacrylate de méthyle.

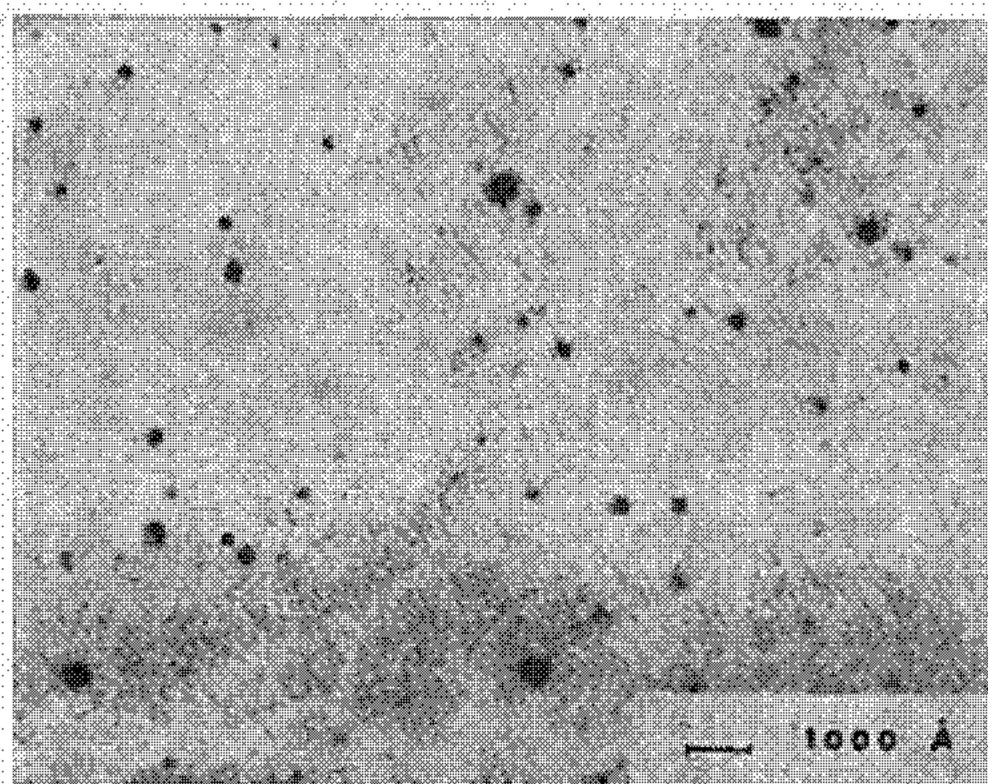


Fig. 4. — Copolymère IVP. 24 + 99 % de polyméthacrylate de méthyle.

3. Étude du domaine des solutions diluées. — Le bon accord entre les valeurs des paramètres structuraux obtenus par diffraction des rayons X d'une part, et par microscopie électronique d'autre part, pour les deux

Tableau II.

	IVP. 21 [d(Å)].	IVP. 24 [d(Å)].	SB. 31 [D(Å)].
Rayons X	743	375	306
Microscopie électronique	765	365	260

types de structure, nous a encouragé à appliquer notre méthode d'étude par microscopie électronique aux solutions diluées de copolymères. Nous donnons à titre d'exemple la photographie obtenue dans le cas d'une solution du copolymère IVP. 24 à 1 % dans le MMA, polymérisé par la suite (*fig.* 4).

La microscopie électronique — telle que nous l'avons utilisée — se révèle comme une méthode de choix pour l'étude des polymères hétérogènes, organisés ou non.

(*) Séance du 5 octobre 1970.

(1) (*a*) G. Finaz, A. Skoulios et Ch. Sadron, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 265; (*b*) Ch. Sadron, *Pure and applied Chemistry* (Butterworths, London), 4, 1962, p. 347; (*c*). Ch Sadron, *Revue générale du caoutchouc et des plastiques*, 2, 1965, p. 112.

(2) A. Douy et B. Gallot, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1218.

(3) H. Hendus, K. H. Illers et E. Ropte, *Kolloid Z.*, 216-217, 1967, p. 110.

(4) E. B. Bradford et E. Vanzo, *J. Polymer Sci.*, A 1-6, 1968, p. 1661.

(5) T. Inoue, T. Soen, Y. Hashimoto et H. Kawai, *J. Polymer Sci.*, A 2-7, 1969, p. 1283.

(6) M. Matsuo, S. Sagae et H. Asai, *Polymer*, 10, 1969, p. 79.

(7) Les travaux de microscopie électronique ont pu être réalisés avec les appareils que M. le Professeur Delavault a accepté de mettre à notre disposition, dans son Laboratoire de la Faculté des Sciences d'Orléans.

(*Centre de Biophysique moléculaire,*
C. N. R. S.,
45-Orléans-La Source,
Loiret.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisations amorcées sous la seule influence du champ électrique.* Note (*) de MM. **Morand Lambla**, **Gaston Scheibling** et **Albert Banderet**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est effectivement possible de polymériser certains monomères vinyliques sous la seule influence d'un champ électrique hétérogène ayant en certains points une intensité suffisante. Mais il est essentiel d'engager des monomères très soigneusement purifiés.

Contrairement aux assertions que l'on peut trouver dans la littérature, il est effectivement possible d'amorcer la polymérisation d'un monomère liquide pur ou en solution sous la seule influence d'un champ électrique suffisamment intense.

On sait obtenir de tels champs grâce à l'effet de pointe. Nous avons utilisé comme pointes des tiges de tungstène ou d'aluminium de 0,3 mm de diamètre environ, taillées selon les techniques utilisées pour l'émission de champ en microscopie électronique.

L'expérience montre alors qu'il suffit que l'une des deux électrodes, séparées de 5 mm environ et plongées dans le monomère, pur ou en solution, soit taillée en pointe (électrode active) pour que la polymérisation ait lieu, à condition que la différence de potentiel appliquée entre les électrodes dépasse 5 000 V environ.

Notons que le signe du potentiel à imposer à l'électrode active par rapport à l'autre dépend de la nature chimique du monomère.

TABLEAU I.

Signe de la charge de la pointe par rapport à l'électrode inerte.	Styrolène.	Méthacrylate de méthyle.	Tétrahydrofuranne (THF).
+	Polymérisation	–	Polymérisation
—	»	Polymérisation	–

Rappelons que le tétrahydrofuranne ne se polymérise que par voie cationique, ce qui nous porte à croire que la polymérisation sur pointe (+) serait d'un type analogue. Nous la qualifierions de pseudocationique, car le carbocation y est démuni de contre-ion antagoniste. Dans le cas du THF, il n'y aurait pas lieu d'envisager une polymérisation radicalaire parallèle.

Le méthacrylate de méthyle, au contraire, est connu pour ne se polymériser que par voies anionique et radicalaire. Effectivement, on constate qu'il ne se polymérise pas sur électrode active (+), mais fort bien sur électrode active (—). On peut donc envisager une polymérisation pseudo-anionique, mais on ne saurait exclure la possibilité d'une polymérisation radicalaire parallèle.

Ces considérations laissent prévoir que le styrolène doit se polymériser dans tous les cas envisagés. Il en est bien ainsi.

Une étude plus approfondie de ce type de polymérisation n'est possible que dans la mesure où les résultats expérimentaux (intensité observée à potentiel aux bornes constant, rendement en polymère, poids moléculaire du polymère) sont reproductibles.

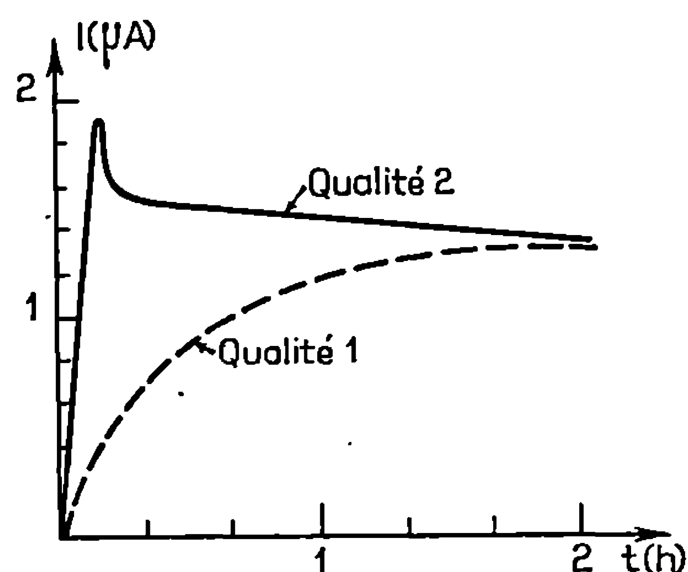


Fig. 1.

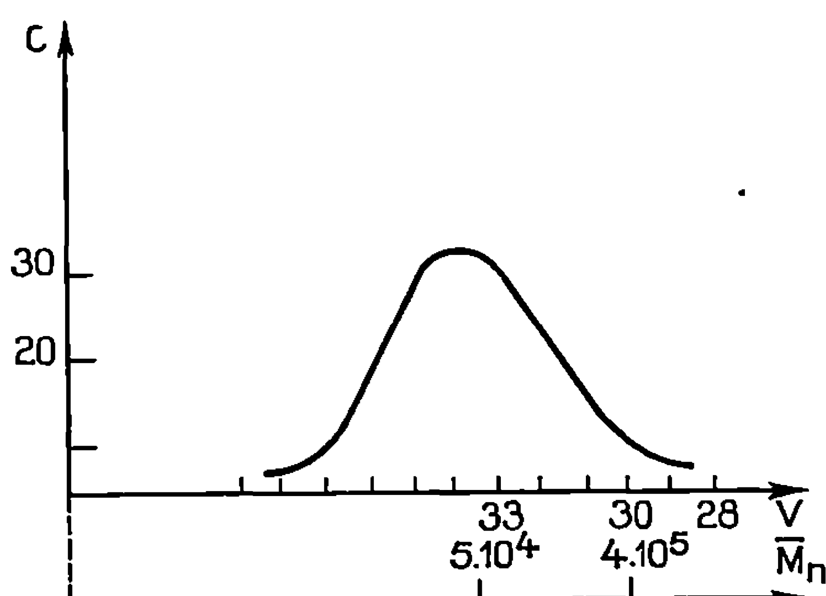


Fig. 2.

Ils ne le sont pas si l'on se contente d'engager un styrène monomère distillé deux fois de suite sous vide dans une colonne à 40 plateaux, maintenu ensuite toujours en atmosphère d'azote purifié et finalement dégazé par plusieurs cycles fusion/congélation sous vide (qualité 1).

Mais si, après la seconde distillation, on intercale un passage sur colonne chargée de tamis moléculaire (4 Å, régénéré sous 10^{-2} mm de mercure à 250°) et que l'on conserve le styrolène ainsi purifié en atmosphère d'azote pur sur CaH_2 frais (qualité 2), les résultats deviennent suffisamment reproductibles.

Par suite de cette amélioration les rendements augmentent aussi considérablement ainsi qu'en témoigne le tableau II, obtenu avec une électrode active (+), toutes choses égales, sauf la qualité du styrolène.

TABLEAU II.

Qualité du styrolène monomère.	Rendement horaire polystyrolène (g/h).
1	0,112
2	1,500

Dès lors on peut étudier le rendement en polymère et son degré de polymérisation (DP) en fonction, par exemple, de l'intensité i du courant électrique.

Nous présentons des résultats obtenus avec le styrolène, la pointe active étant (+).

La courbe représentant i en fonction du temps t (qualité 2) permet une bonne évaluation du nombre de Faraday consommés (*fig.* 1) et le diagramme G. P. C. [1] du polymère obtenu, une évaluation de DP_n [2] (*fig.* 2) qui se trouve être indépendant de i.

Ces courbes se rapportent à l'expérience III du tableau III.

Le tableau III représente un exemple pris parmi nos séries de résultats.

TABLEAU III.

	V (kV).	i (μA).	Rendement horaire (mg/h).	$\overline{M}_n$	Nombre de macromolécules (N).	Nombre de Faraday (F).	$\rho_F = \frac{N}{F}$.
I......	7	0,040	72	$5,05.10^4$	$0,142.10^{-5}$	$0,015.10^{-7}$	950
II.....	15	0,380	525	5,12 »	1,02 »	0,142 »	720
III....	30	1,300	1316	5,16 »	3,84 »	0,73 »	525

Distance entre électrodes : 3,8 mm; qualité 2 de styrène.

Il faut souligner le nombre énorme de macromolécules que forme chaque Faraday consommé, alors que, dans une série d'expériences faites avec le méthacrylate de méthyle [électrode active (—)] dans des conditions aussi strictes, on trouve entre 1 et 2 macromolécules formées par Faraday.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

(1) « Gel Permeation Chromatography », méthode de fractionnement des hauts polymères sur gel poreux.

(2) M. le Professeur H. Benoit, Mme Z. Gallot-Grubicic et Mlle Bui ont bien voulu se charger de ces mesures; ils ont aussi mis leur compétence dans ce domaine à notre disposition pour en interpréter les résultats.

(M. L. et A. B. : *École d'Application des Hauts Polymères, 4, rue Boussingault, 67-Strasbourg, Bas-Rhin;*

G. S. : *Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Dissociation des acides acétique et benzoïque dans les mélanges eau-butanol tertiaire.* Note (*) de M. **René Arnaud**, Mlle **Joëlle Morin** et M. **Jean-Pierre Morel**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre d'une étude de la dissociation des acides en solvants hydro-organiques, nous avons déterminé les constantes thermodynamiques de dissociation à 25°C des acides acétique et benzoïque dans les mélanges eau-alcool ter-butylique. La structure des milieux riches en eau contenant des alcools à groupement hydrophobe suffisamment volumineux présente des caractères intéressants; on sait que les molécules de tels alcools ajoutés en faible quantité dans l'eau, favorisent la formation de liaisons hydrogène qui provoquent une augmentation de la structure tridimensionnelle liée au sein de la phase aqueuse (celle-ci passant par un maximum pour être ensuite détruite par des additions plus importantes d'alcool) [1]. Notre étude a porté sur les mélanges aqueux contenant jusqu'à 60 % en poids d'alcool ter-butylique.

1. Détermination du pK de l'acide acétique. — On mesure les tensions réversibles de la cellule sans jonction liquide :



$$\text{Ag—AgCl}/\underset{C_1}{CH_3COOH},\ \underset{C_2}{CH_3COONa},\ \underset{C_3}{NaCl}/\text{Électrode de verre}$$

dans le solvant S.

Le potentiel normal de l'électrode de verre est déterminé avant chaque mesure, par étalonnage dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et il est supposé identique dans le mélange hydroalcoolique étudié [[2], [3], [4]]. On peut alors calculer la tension $U_{rév}$ d'une cellule analogue à la précédente où une électrode à hydrogène remplacerait l'électrode de verre. Le pK dans l'échelle molaire de l'acide s'écrit alors

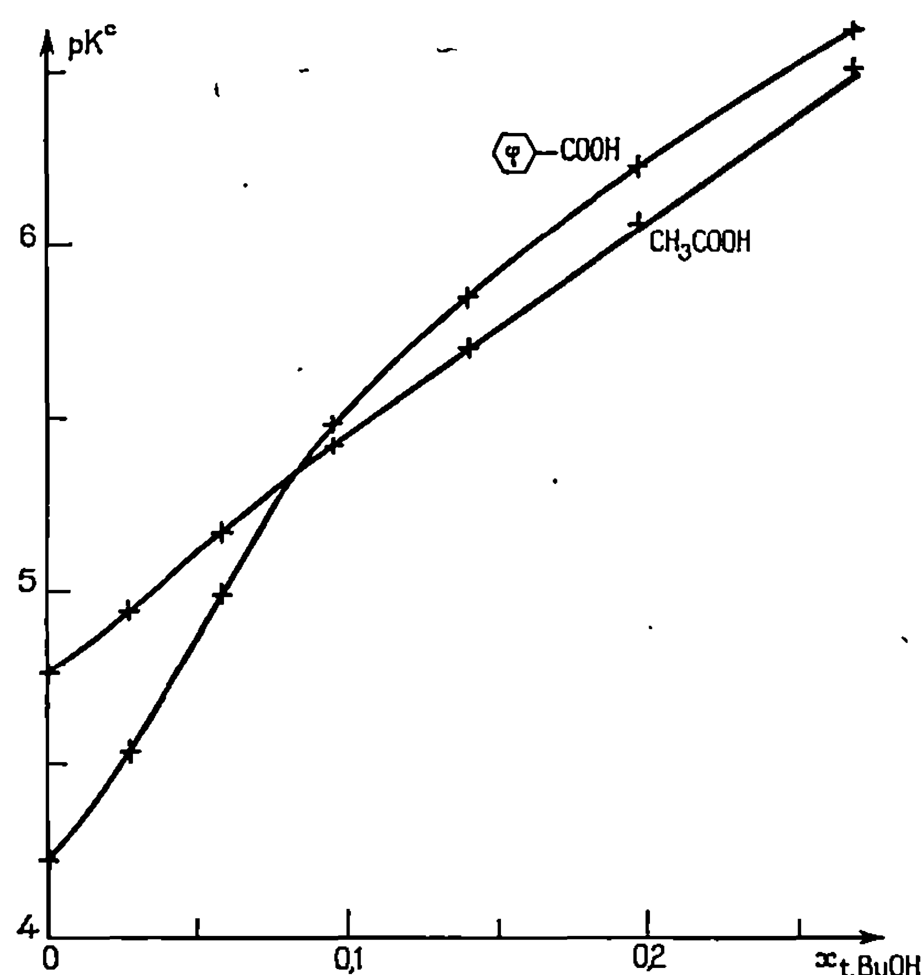
$$pK^c(CH_3COOH) = \frac{U_{rév} - E^{0c}(AgCl—Ag)}{k} + \log\frac{C(Cl^-).C(CH_3COOH)}{C(CH_3COO^-)} + \log\frac{y(Cl^-).y(CH_3COOH)}{y(CH_3COO^-)},$$

$$k = \frac{2,303\,RT}{F}.$$

E^{0c}(AgCl—Ag) représente le potentiel normal dans l'échelle molaire de l'électrode argent-chlorure d'argent dans le solvant considéré; sa valeur est connue [[4], [5]]. Les molarités C des différentes espèces sont sensiblement égales et comprises entre 3.10^{-2} et 3.10^{-3} mole/l. Dans ce domaine de concentration, compte tenu de la précision de nos mesures, on obtient des valeurs de pK sensiblement constantes [on peut en effet admettre que les facteurs d'activité sont tels que : $y(Cl^-) \neq y(CH_3COO^-)$ et $y(CH_3COOH) = 1$], et on en tire une valeur moyenne.

La faible solubilité de l'acide benzoïque ne nous a pas permis d'explorer le domaine de concentration précédent par la méthode de dilution utilisée pour l'acide acétique ([6]).

2. DÉTERMINATION DU pK DE L'ACIDE BENZOIQUE. — On dose ici, par la soude décarbonatée, des solutions dans les mélanges étudiés, d'acide benzoïque (C = 0,0050) contenant du chlorure de potassium (C = 0,0075) grâce au couple électrode de verre-électrode au calomel à KCl saturée. L'étalonnage de ce couple d'électrodes se fait dans un tampon acide acé-



Variations des pK dans l'échelle molaire des acides acétique et benzoïque en fonction de la fraction molaire d'alcool ter-butylique dans les mélanges.

tique (C = 0,0025) acétate de sodium (C = 0,0025) KCl (C = 0,0075) dans le mélange considéré. On affiche alors sur l'échelle des pH de l'appareil de mesure (pHM 4C « Radiometer ») le pK précédemment déterminé de l'acide acétique. Les concentrations dans le tampon acide acétique-acétate et les concentrations initiales des différentes espèces dans la solution d'acide benzoïque étudiée sont telles, qu'à demi-neutralisation de celui-ci : $C(\varphi{-}COOH) = C(CH_3COOH)$ tampon, $C(\varphi{-}COO^-) = C(CH_3COO^-)$ tampon, $C(KCl) = C(KCl)$ tampon.

Donc, si l'on admet que le potentiel de jonction liquide entre les solutions et l'électrode au calomel dépend très peu de la nature des ions (CH_3COO^- ou $\varphi{-}COO^-$) ([7]) on lira à la demi-neutralisation, $pH = pK(\varphi{-}COOH)$

RÉSULTATS. — On a porté dans le tableau les valeurs ainsi déterminées à 25°C, du pK, dans l'échelle des molarités, des deux acides étudiés. X est le pourcentage en poids d'alcool ter-butylique dans le mélange. On peut estimer la précision de ces mesures à ± 0,02.

TABLEAU.

pK^c *dans* H_2O—*t*-BuOH.

X.	Acide acétique.	Acide benzoïque.
0	4,76	4,22
10	4,95	4,53
20	5,17	4,99
30	5,43	5,48
40	5,70	5,85
50	6,06	6,23
60	6,51	6,62

Sur toute la gamme des mélanges étudiés le pK de ces deux acides croît avec le pourcentage d'alcool : donc, comme on pouvait le supposer, l'enthalpie libre de dissociation qui traduit une compensation des effets enthalpique et entropique n'est pas très caractéristique des changements de structure au sein du milieu. Cependant, sur la courbe représentant les variations de pK avec la fraction molaire x de solvant organique, on note l'existence d'un point d'inflexion, particulièrement marqué dans le cas de l'acide benzoïque, pour $x \# 0,05$. On sait qu'une telle composition du mélange eau-*t*-BuOH correspond à une structuration maximale du milieu (1). L'étude des variations d'enthalpie de dissociation dans ces milieux nous permettra de préciser le phénomène.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

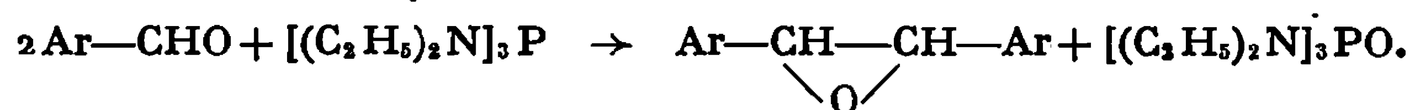
(1) F. Franks et D. J. G. Ives, *Quatr. Rev.*, 20, 1966, p. 1.
(2) J. P. Morel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1405.
(3) J. P. Morel, Ph. Seguela et J. C. Pariaud, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1326.
(4) J. Morin, *Thèse de 3e cycle*, Clermont-Ferrand, 1970.
(5) J. P. Morel et J. Morin, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(6) J. P. Morel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2112.
(7) R. Arnaud, *Thèse de Doctorat*, Clermont-Ferrand, 1970.

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences
de Clermont-Ferrand,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur de nouveaux époxydes aromatiques.* Note (*) de
M[lle] **Geneviève Flad**, MM. **Robert Sabourin**, **Paul Chovin** et **Henri Moureu**, Membre de l'Académie.

La préparation de benziles symétriquement substitués a fait l'objet de nos recherches antérieures et plusieurs Mémoires précisent les méthodes qui nous ont permis, dans le cas des benziles chlorés et nitrés symétriques, d'atteindre les dix isomères prévus par la théorie [(2), (3)]. Les techniques utilisées ne sont pas toujours aisées à mettre en œuvre, aussi nous a-t-il semblé intéressant de faire appel aux époxydes aromatiques symétriques comme matières premières, d'autant qu'une voie d'accès à la famille de ces composés a été préconisée récemment par V. Mark (1).

La présente Note fait état de la préparation de nouveaux époxydes et de nos premières observations sur leurs propriétés. La méthode de V. Mark consiste à traiter les aldéhydes aromatiques par une tris-dialcoylamino phosphine $[R_2N]_3P$ avec $R = CH_3$ ou C_2H_5.



$$2\,Ar{-}CHO + [(C_2H_5)_2N]_3P \rightarrow Ar{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH}{-}Ar + [(C_2H_5)_2N]_3PO.$$

Initialement, V. Mark a traité des aldéhydes aromatiques monosubstitués par Cl, Br, NO_2 et des aldéhydes hétérocycliques, obtenant ainsi divers époxydes encore inconnus.

Notre propre travail a consisté à étendre le champ d'application du procédé à des aldéhydes aromatiques à la fois chlorés et nitrés. Les conditions opératoires que nous avons utilisées sont pratiquement les mêmes que celles fixées par Mark, à ceci près que les époxydes formés cristallisent dans le milieu réactionnel. Les nouveaux dichlorodinitroépoxy-α, α' bibenzyles ainsi préparés sont constitués par un mélange des dérivés *cis* et *trans*, car le procédé n'est pas stéréospécifique. La séparation des isomères, sans qu'il soit possible jusqu'à ce jour d'attribuer les configurations *cis* et *trans* correspondantes, a été réussie sur les isomères chloro-2 nitro-5.

Les caractéristiques physiques des époxydes sont résumées dans le tableau I.

Parmi les propriétés de ces époxydes, nous avons étudié celles qui découlent de l'ouverture du cycle époxydique par divers réactifs, ainsi que celles des époxydes métanitrés (1) et paranitrés *cis* et *trans* déjà préparés suivant la méthode de Mark et F. Ramirez (4).

Action de l'acide acétique. — L'acide acétique, en présence de traces d'acide sulfurique, conduit, dans tous les cas étudiés, aux dérivés diacétylés de l'hydrobenzoïne.

TABLEAU I.

X = X'.	Y = Y'.	F (Kofler) (°C).	Solvant.	Couleur.	Rdt (%).
NO_2-2	Cl-4	189	Dioxanne	Blanc	65 à 70
NO_2-2	Cl-3	218	»	»	65 à 70
NO_2-3	Cl-4	206	»	Jaune clair	30
NO_2-4	Cl-3	213	»	Ivoire	35
NO_2-5	Cl-2	210	Benzène	Beige	65 à 70
NO_2-5 (autre isomère)	Cl-2	225	»	Blanc	65 à 70
NO_2-5	Cl-3	252	Dioxanne	Beige	20

Le traitement consiste à chauffer au reflux pendant 15 h une dissolution de l'époxyde étudié dans de l'acide acétique contenant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Au refroidissement, les dérivés diacétylés cristallisent; par recristallisation, on obtient des produits analytiquement purs (tableau II *a*).

Les dérivés acétylés hydrolysés par un mélange éthanol-acide chlorhydrique 2/1, au reflux pendant 7 h, fournissent les hydrobenzoïnes symétriques correspondantes (tableau II *b*).

Traitées par le tétracétate de plomb en solution acétique, ces hydrobenzoïnes donnent les aldéhydes correspondants.

Par ailleurs, toutes ces hydrobenzoïnes ont été obtenues également par traitement des époxydes en milieu dioxanne-eau en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique, au reflux.

TABLEAU II.

X = X'.	Y = Y'.	Tableau II *a*. R = $COCH_3$. F (Kofler) (°C).	I. R. CO (cm^{-1}).	Tableau II *b*. R = H. F (Kofler) (°C).	I. R. OH (cm^{-1}).
NO_2-3	Cl-4	160	1735	210 (²)	3 500
NO_2-4	Cl-3	214	1730	186	3 550
NO_2-5	Cl-2	245	1735	222 (²)	3 400
NO_2-5	Cl-3	206	1740	212	3 500
NO_2-3	H	200	1740	195	3 500
NO_2-4 (*cis*)	H	166	1750	216	3 350
NO_2-4 (*trans*)	H	235	1740	260	3 450

ACTION DU DIMÉTHYLSULFOXYDE. — L'action de ce réactif sur trois époxydes chlorés et nitrés conduit, en présence d'une trace d'éthérate de

trifluorure de bore, aux benziles correspondants, par chauffage à 100/120°. Le rendement, suivant les cas étudiés, est de 40 à 80 %.

Les benziles ainsi obtenus sont identiques à ceux préparés antérieurement par nous. Il s'agit des dinitro-2.2' dichloro-4.4', dinitro-2.2' dichloro-3.3' et dinitro-3.3' dichloro-4.4' benziles [(2), (3)]. Outre les benziles, les hydrobenzoïnes correspondantes ont été trouvées dans les eaux mères pour les séries dinitro-2.2' dichloro-3.3' et dinitro-2.2' dichloro-4.4', avec un rendement de 15 %. Dans la série dinitro-3.3' dichloro-4.4', un chauffage à 50° du milieu réactionnel conduit exclusivement à l'hydrobenzoïne avec un rendement de 40 %.

Il est intéressant de noter que l'action du diméthylsulfoxyde sur ces époxydes constitue une voie d'accès aux benziles, plus commode que celles décrites précédemment par nous.

L'étude de l'action d'autres réactifs sur les époxydes aromatiques chlorés et nitrés se poursuit actuellement.

(*) Séance du 10 août 1970.

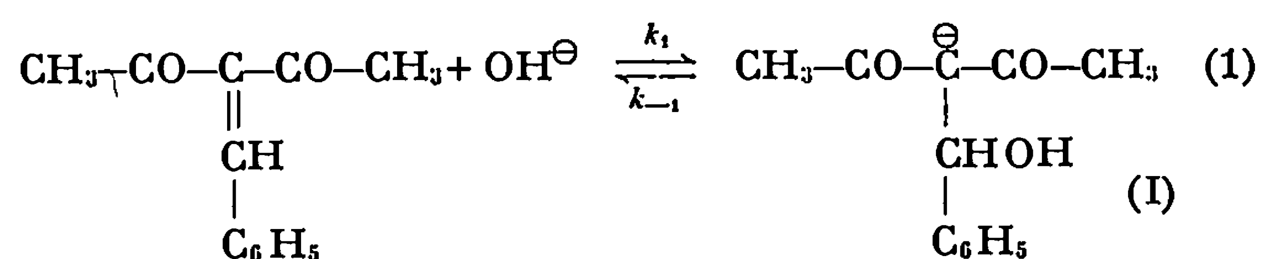
(1) V. MARK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1884.
(2) H. MOUREU, P. CHOVIN et R. SABOURIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1088.
(3) H. MOUREU, P. CHOVIN, R. SABOURIN et G. FLAD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1969, p. 624.
(4) F. RAMIREZ, A. S. GULATI et C. P. SMITH, *J. Org. Chem.*, 33, n° 1, 1968, p. 13.

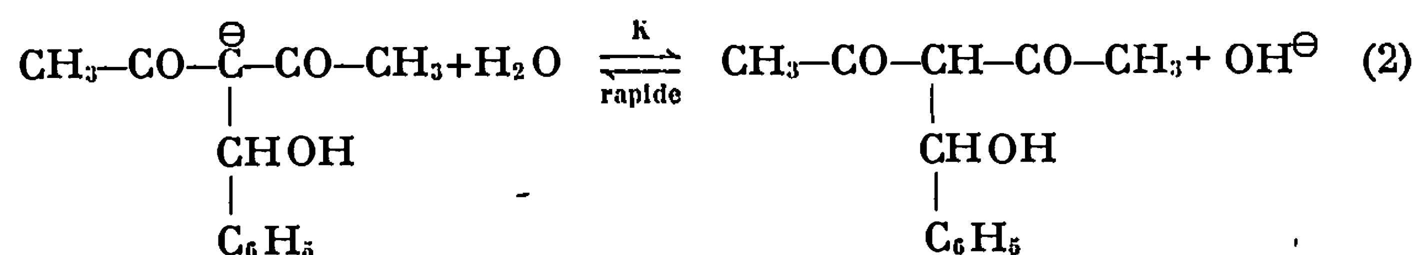
(*École Pratique des Hautes Études,*
Laboratoire central
de la Préfecture de Police,
C. N. R. S.,
39 *bis, rue de Dantzig,*
75-*Paris*, 15e.)

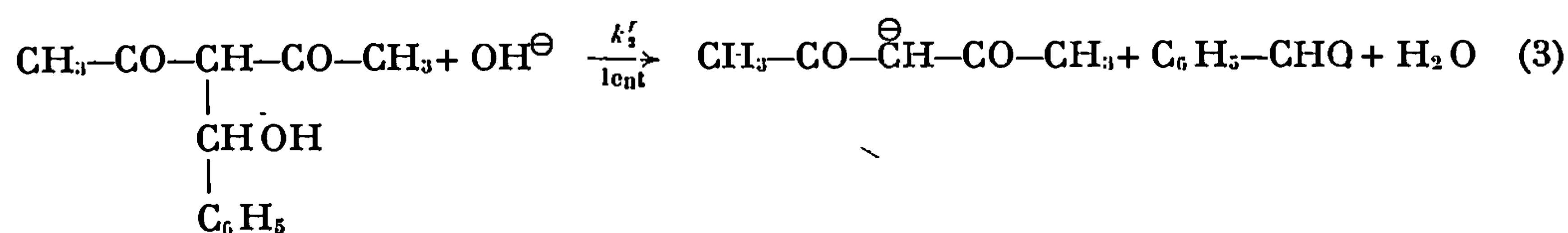
CHIMIE ORGANIQUE. — *Mise en évidence d'un composé intermédiaire au cours de la scission alcaline de la paraméthoxybenzylidène-2 acétylacétone.* Note (*) de Mme Michelle Calmon, Mlle Brigitte Lehujeur et M. Jean-Pierre Calmon, présentée par M. Georges Champetier.

La cinétique de la réaction de coupure alcaline de la paraméthoxybenzylidène-2 acétylacétone a été suivie à partir, d'une part de la vitesse de disparition du composé initial, d'autre part de la vitesse de formation du paraméthoxybenzaldéhyde. Ces résultats permettent de mettre en évidence un composé intermédiaire au cours de la réaction.

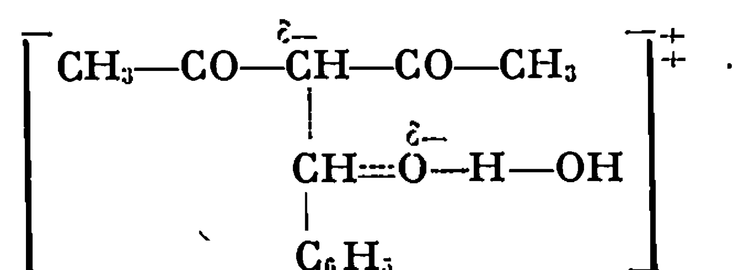
Dans un précédent Mémoire [1] nous avons proposé, à partir de résultats cinétiques, le mécanisme suivant pour la coupure alcaline de la benzylidène-3 acétylacétone :







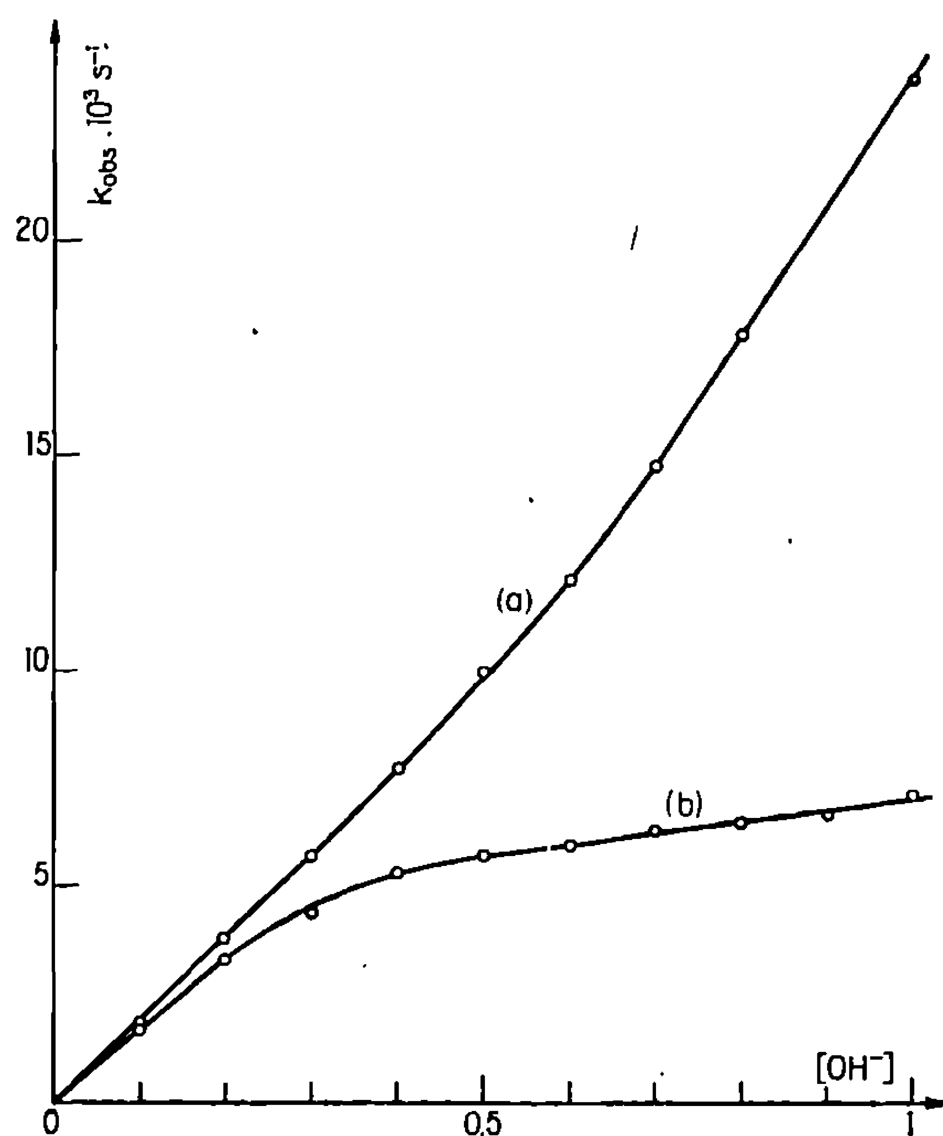
la dernière étape étant concertée et faisant intervenir un état de transition proche des produits, de structure :



La constante de vitesse du pseudo-premier ordre pour la formation du benzaldéhyde varie avec la concentration en ions hydroxyles suivant l'expression

$$k_{exp} = \frac{k'_2 \mathrm{K} \frac{k_1}{k_{-1}} [\mathrm{OH}^-]}{1 + \frac{k_1}{k_{-1}} [\mathrm{OH}^-]}.$$

Cette équation a été établie en supposant que l'ion carbéniate énolate I s'accumule dans le milieu réactionnel, hypothèse confirmée après examen de l'évolution du spectre ultraviolet au cours des premières minutes de la réaction. Une preuve supplémentaire de l'accumulation d'un composé intermédiaire pourrait être obtenue par comparaison des vitesses de disparition du réactif et de formation des produits de la réaction. Ceci n'a pas pu être réalisé par spectrophotométrie ultraviolette sur la benzylidène-3



acétylacétone, le maximum d'absorption de ce composé à 285 nm étant trop voisin de celui de la base conjuguée de l'acétylacétone formée (292 nm).

Pour lever cette difficulté nous nous sommes proposés d'étudier la coupure de la paraméthoxybenzylidène-2 acétylacétone qui présente l'avantage d'avoir un maximum d'absorption à 320 nm, donc dans une région du spectre où les produits de la réaction n'absorbent pas.

Technique expérimentale. — La paraméthoxybenzylidène-3 acétylacétone a été synthétisée par une méthode originale non publiée [(2), (3)].

Le principe de la détermination expérimentale des constantes de vitesse est identique à celui utilisé pour la benzylidène-3 acétylacétone (1).

La vitesse de disparition du réactif a été mesurée à 330 nm, celle de la formation du benzaldéhyde à 270 nm. Pour les concentrations de soude utilisées les deux réactions sont du pseudo-premier ordre. La température est de 25 $\pm$0,1°C et la force ionique égale à 1,00.

Résultats. — Sur la figure nous avons représenté en fonction de la concentration en soude la variation des constantes de vitesse expérimentales, k_{obs} pour la disparition du réactif (courbe *a*) et k'_{obs} pour l'apparition des produits (courbe *b*).

La constante k_{obs} a également été mesurée dans la soude deutériée en solution dans l'eau lourde (99,78 %). Les résultats obtenus pour trois concentrations en soude ainsi que l'effet isotopique k^{H}_{obs}/k^{D}_{obs} sont rassemblés dans le tableau.

Tableau.

		$k_{obs} \cdot 10^3$ s^{-1}.		$\frac{k^{H}_{obs}}{k^{D}_{obs}}$.
		NaOH.	NaOD.	
Concentrations en soude (mole/l).	0,100	1,86	2,41	0,77
	0,400	7,72	11,1	0,69
	0,600	12,1	18,7	0,65

Discussion. — *Vitesse de formation du paraméthoxybenzaldéhyde.* — En traçant la droite $[OH^-]/k'_{obs} = f([OH^-])$ nous vérifions que la constante de vitesse est de la même forme que celle du dérivé non substitué.

D'autre part l'inverse de la pente de cette droite $k'_2 K = 8{,}57 \cdot 10^{-3}$ et l'inverse de l'ordonnée à l'origine $k'_2 K (k_1/k_{-1}) = 1/30$ permettent d'atteindre le rapport $k_1/k_{-1} = 3{,}9$.

Vitesse de disparition de la paraméthoxybenzylidène acétylacétone. — Comme le montre la figure, la vitesse augmente très fortement avec la concentration en soude suivant une courbe qui s'écarte légèrement d'une droite. D'autre part, quelle que soit la concentration en soude, la vitesse de disparition du réactif est supérieure à la vitesse de formation du benzaldéhyde, l'écart devenant maximum pour les solutions les plus concentrées en ions hydroxyle. Ce résultat constitue donc une nouvelle preuve importante de l'accumulation d'au moins un composé intermédiaire au cours de la réaction globale.

Si, comme nous l'avons supposé ([1]), cet intermédiaire est l'ion carbéniate-énolate I, on pourrait s'attendre à une variation linéaire de k_{obs} avec la concentration en soude, la vitesse mesurée représentant celle de l'établissement de l'équilibre (1). La non linéarité observée est sans doute due à l'influence de la réaction de coupure (3), influence d'autant plus grande que la concentration en soude est plus faible. k_{obs} doit donc être voisin de k_1 pour les fortes concentrations en soude. Par ailleurs, le rapport des temps de demi-réaction calculés pour la soude normale à partir k_{obs} ($t_{1/2} = 29{,}16$ s) et k'_{obs}($t'_{1/2} = 96{,}9$ s) est égal à 0,30, ce qui laisse supposer que l'équilibre (1) est établi avant le début de la coupure suivant la réaction (3).

Enfin les résultats obtenus dans l'eau lourde confirment l'hypothèse que nous avons avancée (1) suivant laquelle l'ion OD^- est plus nucléophile que OH^- vis-à-vis de la double liaison carbone-carbone.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) M. Calmon et J.-P. Calmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1885.

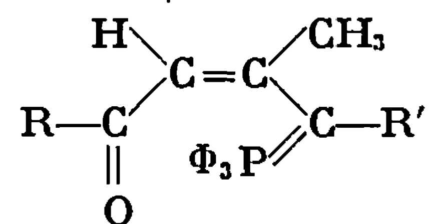
(2) A. Montalla, Y. Maroni-Barnaud et P. Maroni, Résultats non publiés.

(3) M. A. Montalla nous a fourni cet échantillon.

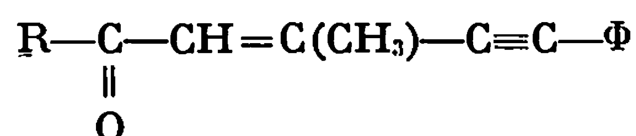
(Laboratoire de Synthèse et Physicochimie organique, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des ylènes vis-à-vis des cétones α-alléniques.* Note (*) de MM. **Gérard Buono**, **Gilbert Peiffer** et **André Guillemonat**, présentée par M. Georges Champetier.

Les ylènes de structure $R'—CH=P\Phi_3$ (avec $R' = CN$, $\Phi—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—$ ou $—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—OCH_3$) s'additionnent selon Michael aux cétones α-alléniques $R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH=C=CH_2$ ($R = C_2H_5$ ou $(CH_3)_2CH—$) et conduisent aux ylènes de type



Lorsque $R' = \Phi—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—$ l'ylène se décompose thermiquement en oxyde de triphényl phosphine et en un mélange de deux cétones énynes isomères *cis* et *trans* :



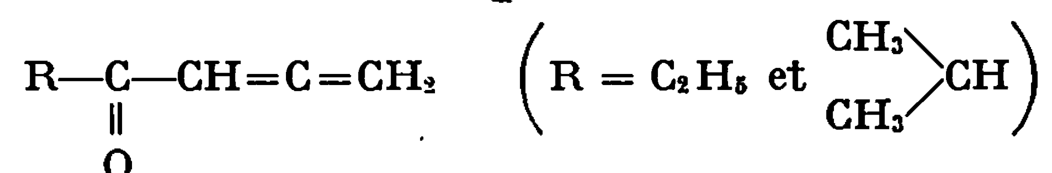
Peu d'études concernent la réactivité des cétones α-alléniques vis-à-vis de composés phosphorés, citons :

— La synthèse de γ-cétophosphonates α, β-éthyléniques [(1), (2)].

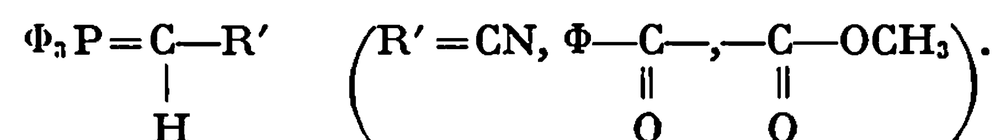
— L'action du phénacyleméthylène triphénylphosphorane sur le dibenzoylallène, conduisant au phénacylidène pyranne (3).

Il nous a donc paru intéressant d'étendre la réactivité des phosphoranes aux cétones α-alléniques, les produits formés pouvant être analogues à ceux décrits ci-dessus (3) ou de structure différente.

Nous avons à cet effet opposé à deux cétones α-alléniques :

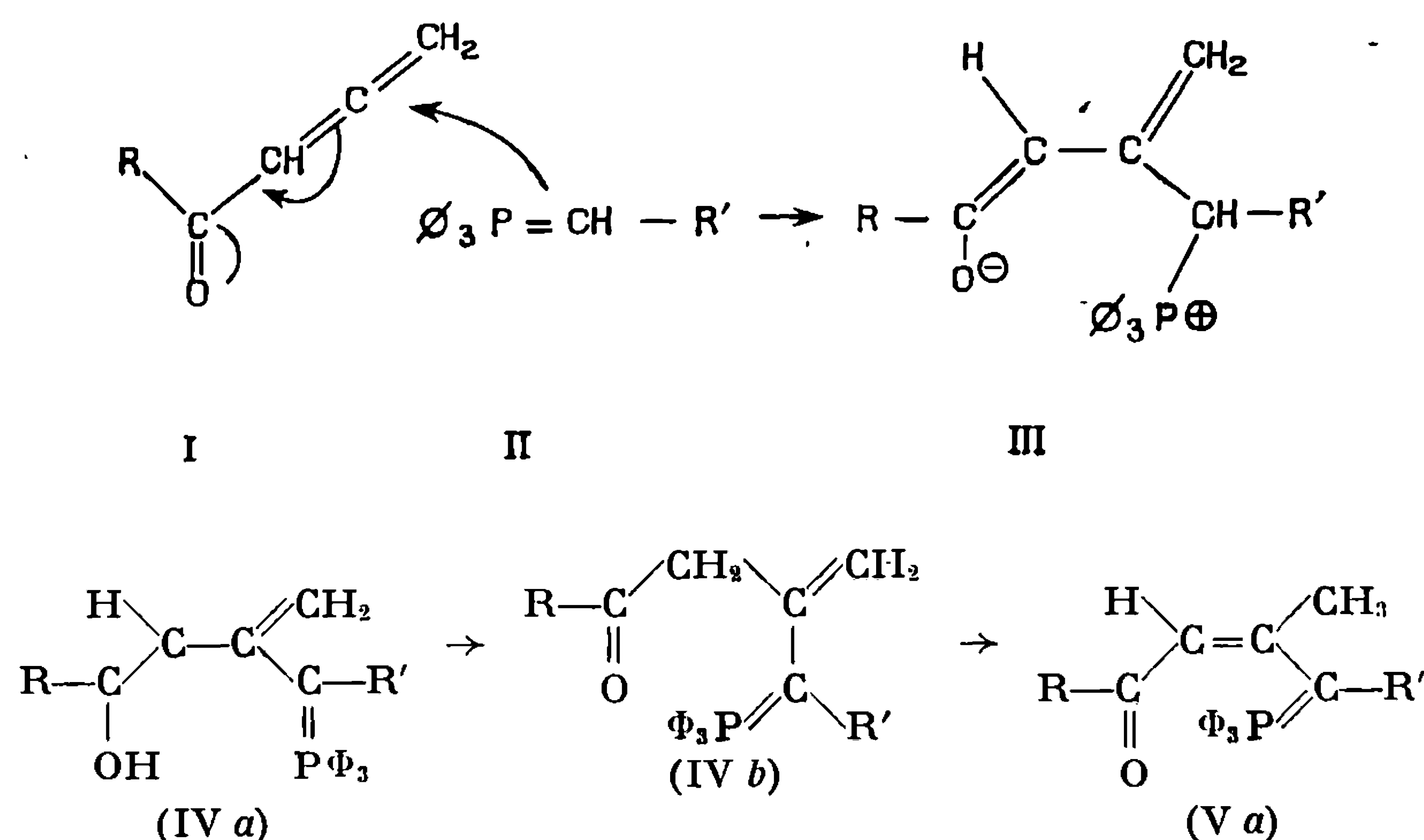


trois ylènes :



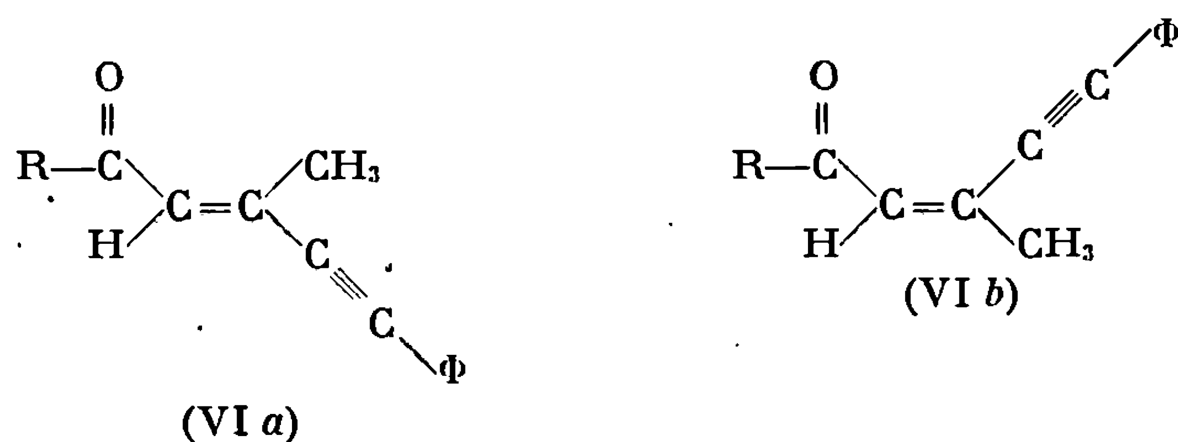
Le mécanisme est le suivant :

a. La cétone α-allénique (I) additionne une molécule d'ylène (II) et conduit après réarrangement de (III) à une phosphobétaïne (IV *a*).

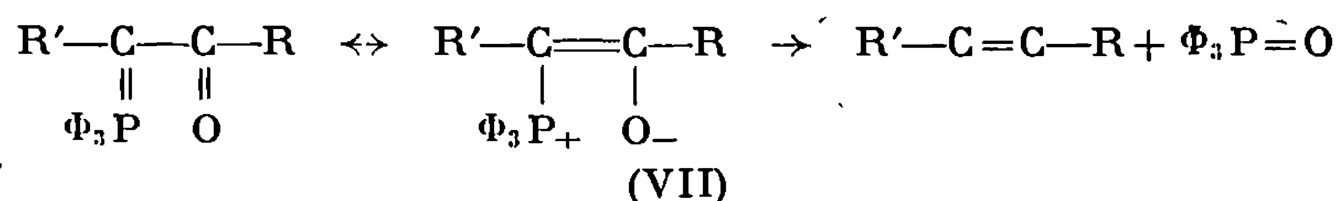


b. (IV b) par isomérisation de la double liaison donne l'ylène (V a).

Lorsque $R' = \Phi{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}$, nous n'avons pu isoler l'ylène (V a), il se décompose thermiquement et conduit à deux cétones énynes isomères (VI a) et (VI b) avec un rendement respectif de 45 et 55 % :



On sait, en effet, que les acylméthylènephosphoranes de type (VII) donnent naissance par chauffage à des acétyléniques [(4), (5)].



Seul (VI a) a été obtenu pur par distillation. Les proportions relatives des deux isomères ont été déterminées par RMN.

Partie expérimentale. — *Préparation des ylènes* (V a). — On porte à reflux pendant plusieurs heures une solution benzénique de cétone allénique et de phosphorane (II). Le solvant chassé, le résidu est repris par l'éther. L'ylène (V a) cristallise.

Préparation des cétones énynes (VI a). — Une solution benzénique contenant un mélange stœchiométrique de phénacylméthylène triphénylphosphorane et de cétone allénique est portée à reflux pendant plusieurs

heures. La réaction terminée on chasse la majeure partie du solvant et on précipite l'oxyde triphénylphosphine par addition d'éther. Le précipité séparé, le solvant est chassé et la cétone ényne distillée sous vide.

Les constantes physiques des composés obtenus se trouvent rassemblées dans les tableaux ci-dessous :

TABLEAU I.

Constantes physiques des ylènes (V *a*).

			Analyse centésimale.					
			C %		H %		N %	
R.	R'.	F (°C).	calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.
C_2H_5	$-C(=O)-OCH_3$	140	75,4	75,3	6,3	6,4	–	–
$(CH_3)_2CH-$	$-C(=O)-OCH_3$	156	75,5	75,4	6,5	6,6	–	–
C_2H_5	$C\equiv N$	208	78,5	78,6	6,05	6,1	3,53	3,10
$(CH_3)_2CH-$	$C\equiv N$	214	79	79,2	6,32	6,43	3,41	3,14

TABLEAU II.

Constantes physiques des cétones énynes (VI *a*).

				Analyse centésimale.			
				C %		H %	
R.	É (°C/mmHg).	n_D^t.	d_4^t.	calc.	tr.	calc.	tr.
$(CH_3)_2CH$	$160/_{0,2}$	$1,5735/_{21}$	$0,996/_{21}$	84,9	84,7	7,4	7,15
C_2H_5	$185/_1$	$1,5702/_{25}$	$1,011/_{25}$	84,8	85,1	7,07	7

(*) Séance du 14 septembre 1970.

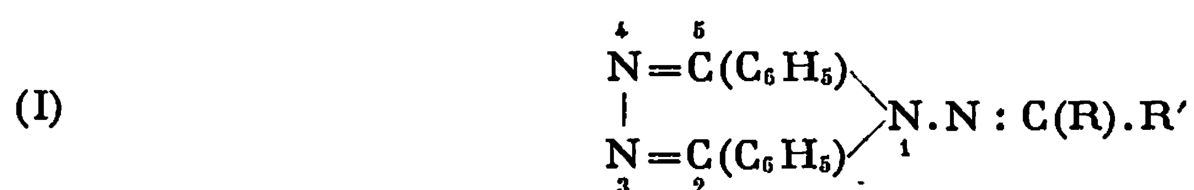
(1) G. PEIFFER, A. GUILLEMONAT et G. BUONO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 946.
(2) G. BUONO, G. PEIFFER et A. GUILLEMONAT, Résultats non publiés.
(3) H. STRZELECKA, M. SIMALTY-SIEMIATICKY et CH. PRÉVOST, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 926.
(4) S. TRIPETT et D. M. WALKER, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3874.
(5) S. T. D. GOUGH et S. TRIPPETT, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 2333.

(*École de Chimie
et Institut universitaire de Technologie
de Marseille,
Faculté des Sciences de Marseille,
traverse de la Barasse,
13-Marseille,* 13e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques alkylidène- et arylidène-amino-1 diphényl-2.5 triazoles-1.3.4*. Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

L'absorption ultraviolette des dérivés arylidéniques de l'amino-1 diphényl-2.5 triazole-1.3.4 est, à l'intensité près, surtout dans la région (1100)-(1250), très voisine de celle des aniles des arylaldéhydes correspondants.

Poursuivant des recherches chimiques et physiques sur les aroylhydrazones ([1]) et les produits apparentés, en particulier sur les diaryl-2.5 triazoles-1.3.4 substitués en 1 ([2]), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques dérivés triazoliques du type (I), formés par condensation de l'amino-1 diphényl-2.5 triazole-1.3.4 avec différents composés carbonylés.

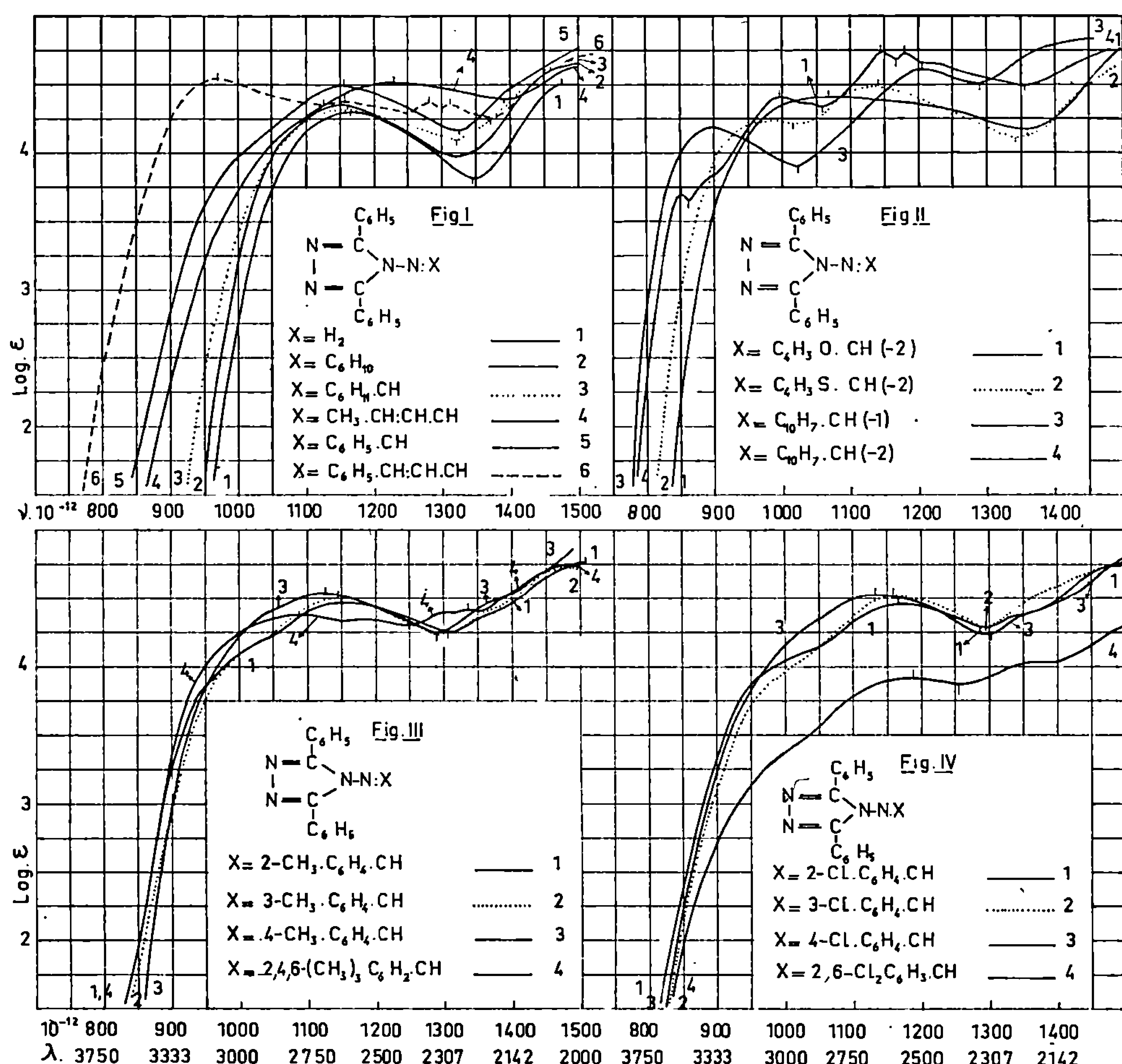


(où R = H, alkyle; R′ = alkyle, aryle, naphtyle, furfuryle, thiophényle, etc.).

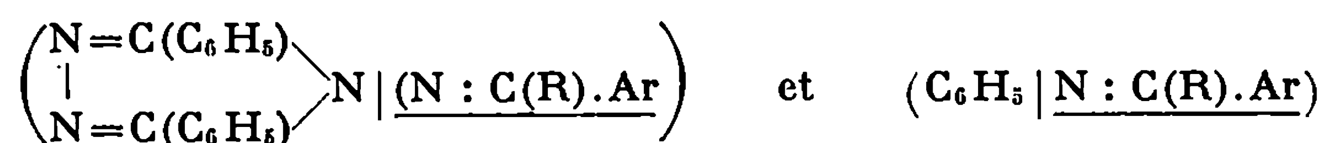
La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption ([3]) de l'*amino-1 diphényle-2.5 triazole-1.3.4* et de ses dérivés de condensation avec les : *cyclohexanone* [163° ([4]); (b + é) ([5])], *hexahydrobenzaldéhyde* [164°; (*b* + é)], *crotonaldéhyde* [189°; (*b* + é)], *benzaldéhyde* [208°] et ses dérivés : *méthyl*-2- [184°], *méthyl*-3- [158°], *méthyl*-4- [242°, 244°], *triméthyl*-2.4.6- [207°; feuillets brillants], *chloro*-2- [162°], *chloro*-3- [177°; feuillets], *chloro*-4- [233°, 234°], *dichloro*-2.6- [184°, 180° resolidification et fusion à 184°], *méthoxy*-2- [190°], *méthoxy*-3- [145°; (b + é)], *méthoxy*-4- [184°; (b + é)], *hydroxy*-2- [217°, 219°], *triméthoxy*-2.4.6- [207°; prismes ou feuillets], *nitro*-2- [171°, 173°], *nitro*-3- [167°] et *nitro-4-benzaldéhyde* [233°], *cinnamaldéhyde* [192°], *furfuraldéhyde*-2 [280°, 290°; petits prismes], *thiophénaldéhyde*-2 [257°], *naphtalénaldéhyde*-1 [158°, 147°; résolidification et fusion à 158°; prismes ou feuillets], *naphtalénaldéhyde*-2 [174°, 162°; resolidification et fusion à 174°].

Les composés précédents ont été synthétisés, suivant les méthodes habituelles, par chauffage (jusqu'à disparition du réactif) des quantités, très souvent, équimoléculaires des composés carbonylés ou de leurs dérivés (imines, acétals, etc.) et de l'amino-1 diphényl-2.5 triazole-1.3.4 en solution acétique diluée (alcool, eau) ou hydroalcoolique en présence d'une faible quantité de H_2SO_4 (Rdt presque quantitatif). L'amino-1 diphényl-2.5

triazole-1.3.4 ne réagit pas, du moins dans les conditions utilisées, avec les cétones expérimentées (acétone, acétophénone, benzophénone). Ceci est en accord avec l'inertie des N-aryl-N-acyl-hydrazines envers les cétones, surtout, aromatiques et aromatoïdes.

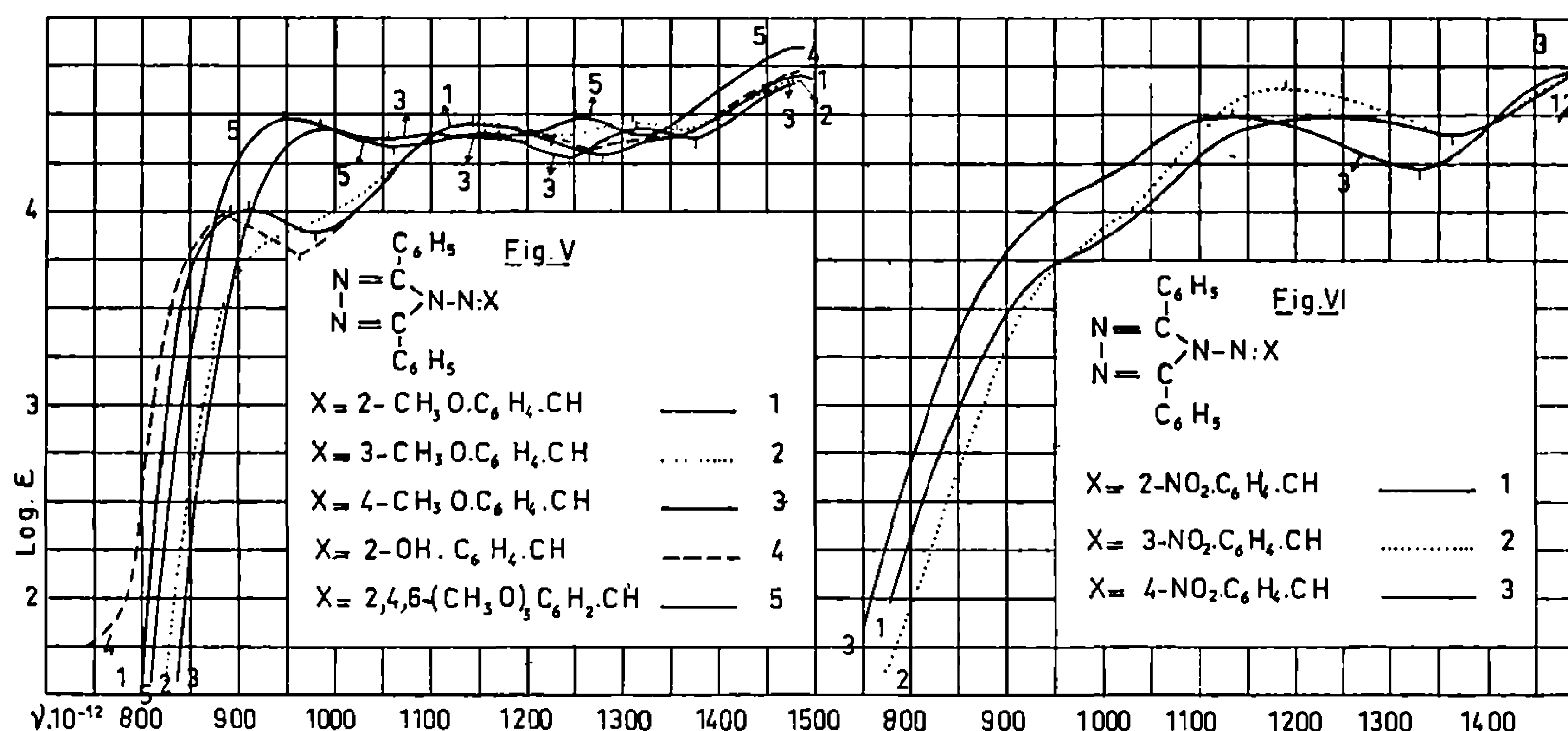


Les principales relations spectrales qualitatives entre les dérivés arylidéniques de l'amino-1 diphényl-2.5 triazole-1.3.4 (I) sont, en général, analogues à celles constatées pour les aroylhydrazones et les composés azométhiniques aromatiques correspondants. Notons que l'absorption des dérivés triazoliques (I) est, en général, différente de celle des hydrazones et des hydrazones N-mono- et N.N-di-substituées, excepté, éventuellement, de quelques N.N-diacylhydrazones (6). Mais, elle est très voisine, surtout au point de vue de fréquence des maximums « benzéniques » B (1100-1200), de l'absorption des aniles correspondantes (7). Les



correspondants sont voisins. Ceci n'est pas en désaccord avec le caractère aromatoïde, à certains point de vue, des dérivés du triazole-1.3.4. En particulier, on constate que :

1° Le remplacement du groupement amino de l'amino-1 diphényl-2.5 triazole-1.3.4 par le N : $CH.C_6H_{11}$ (ou les groupements spectralement analogues) ne produit qu'une faible augmentation de son absorption (*fig.* I). Mais, le passage du dérivé hexahydrobenzylidénique de l'amino-1 diphényl-2.5 triazole-1.3.4 à son dérivé crotonylidénique se traduit, comme il était à pressentir, par une très forte augmentation d'absorption; l'effet batho- et hyperchrome sur la bande au-delà de (1350) étant bien plus important que celui sur la bande au deçà de (1350),



celle-ci est presque complètement masquée par celle-là (*syntropie homotélique*)(*fig.* I).

2° La substitution au crotonylidène dans le dérivé crotonylidénique précédent du benzylidène ou d'autres groupements spectralement aromatoïdes produit des effets spectraux analogues à ceux constatés pour les substitutions correspondantes dans l'anile du crotonaldéhyde (*fig.* I-VI). Signalons, en particulier, que l'absorption des dérivés nitrobenzylidéniques isomères a la même forme et, à peu près la même fréquence du maximum « benzénique » B que l'absorption des nitrobenzaldéhydes correspondants.

3° Le passage des dérivés arylés-1 du diphényl-2.5 triazole-1.3.4 ([8]) à ses dérivés arylidène-amino-1 correspondants se traduit, comme il était à pressentir, par une modification plus ou moins importante de leur absorption et, entre autres, par un effet batho- ($15 \leq -\Delta\nu \leq 50$) et hyper-chrome ($0{,}02 \leq \Delta \log\varepsilon \leq 0{,}18$) sur leur bande principale A (1150-1180).

Il est à noter que les principales relations spectrales qualitatives entre les différents dérivés substitués-1 du diphényl-2.5 triazole-1.3.4 (alkylés arylés, aminés, acylaminés, alkylidène- et arylidène-aminés, etc.) sont, dans

une certaine mesure, valables pour les mêmes dérivés substitués-3 de la méthyl-2 quinazolone-4 [9] et les composés spectralement apparentés.

Je poursuis ces recherches en vue de vérifier le domaine de l'extension des relations spectrochimiques précédentes.

(*) Séance du 5 octobre 1970.

(1) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 933.

(2) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1049; 258, groupe 8, 1964, p. 1262; 271, série C, 1970, p. 75.

(3) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/1000, N/10 000, N/20 000, N/3 000, N/30 000 et N/40 000.

(4) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne.

(5) Les composés étudiés purifiés par cristallisations dans l'alcool à 95 % et, en plus, dans certains cas, dans le benzène (b) et éther (é) se présentent sous forme d'aiguilles (très souvent cotonneuses) incolores, sauf indication contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, Cl) est en accord avec leur formule élémentaire. La bibliographie des composés connus sera donnée dans un Mémoire ultérieur.

(6) Des recherches sur cette question sont en cours.

(7) *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 747 et recherches inédites.

(8) *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 75. Dans la figure I de cette Note, *lire* $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$ et $(C_6H_5.CO)_2N.C_6H_5$ *au lieu de* $X = C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$ et $X = (C_6H_5.CO)_2NH.C_6H_5$.

(9) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1585; 254, 1962, p. 501.

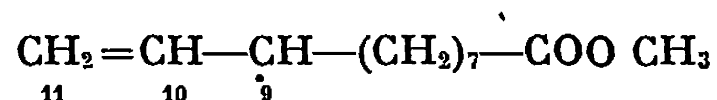
(*Laboratoire de Chimie organique I*
de la Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des hydroperoxydes formés par autoxydation d'undécylénate de méthyle.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Mercier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les hydroperoxydes isolés à partir d'undécène-10-oate de méthyle autoxydé sont constitués par un mélange en proportions égales des hydroperoxy-9-undécène-10-oate et hydroperoxy-11-undécène *trans*, 9-oate de méthyle. Étude polarographique et spectrographique (infrarouge, RMN) de ces peroxydes.

Dans le cadre de l'étude des peroxydes formés par autoxydation d'esters d'acides gras monoéthyléniques purs [1], nous avons entrepris celle des hydroperoxydes obtenus par autoxydation non catalysée d'undécylénate (undécèn-10-oate) de méthyle pur.

Le radical formé préférentiellement est le résultat de l'arrachement d'un atome d'hydrogène en α de la double liaison :



$$\underset{11}{CH_2}=\underset{10}{CH}-\underset{\dot{9}}{CH}-(CH_2)_7-COO\ CH_3$$

mais la densité électronique ne sera pas la même sur les carbones 9 et 11 de cette liaison allylique. La fixation de l'oxygène se fera sur deux atomes de carbone, mais, le caractère électrodonneur de la chaîne hydrocarbonée rendra privilégiée la position la plus éloignée de la chaîne donc la formation de l'hydroperoxyde 11 à double liaison 9-10 *trans*. L'autoxydation d'alcènes-1 conduit en effet, aux deux peroxydes isomères [2].

Nous avons donc isolé et identifié les hydroperoxydes formés à partir d'un ester d'acide gras à double liaison terminale : l'undécylénate dont Taufel et coll. ont étudié les produits secondaires d'autoxydation catalysée [3]. Les stabilités de ces hydroperoxydes étant différentes, nous ne déterminerons que les proportions relatives des isomères présents dans l'ester oxydé.

L'autoxydation a été effectuée à 50°C par barbotage d'oxygène sec, sans catalyseur d'initiation de la réaction radicalaire jusqu'à une teneur en peroxydes totaux de 14 à 15 %. La période d'induction est nettement plus longue que celle constatée pour les esters à double liaison située dans une position non privilégiée le long de la chaîne [4]. La séparation : produits oxydés - undécénoate non transformé, est obtenue par partage entre deux solvants : mélange hexane-éther de pétrole 40-60 (v/v) et mélange méthanol-eau (85/15 en vol.). On récupère ainsi dans la phase méthanolique, à partir de 1 g d'undécénoate oxydé, 300 mg d'un produit constitué d'époxyundécanoate, d'hydroperoxydes et de leurs produits de décomposition (acides esters en majeure partie). Le mélange est chromatographié sur couche épaisse de gel de silice GF (élution par le mélange

oxyde d'éthyle-éther de pétrole). La fraction de R_f supérieur contient hydroperoxydes et époxyesters. Sur celle-ci sera effectuée l'analyse quantitative, puis la chromatographie sur gel de silice imprégné de $AgNO_3$, permettra la séparation ultime en trois constituants dont celui de R_f supérieur est identifié à l'époxy-10.11-undécanoate de méthyle, les deux autres à des monohydroperoxydes.

Étude qualitative. Identification. — Les deux hydroperoxydes (HP 1) et (HP 2) possèdent une seule fonction hydroperoxyde, une double liaison et ont conservé leur fonction ester.

Étude polarographique. — Effectuée en milieu anhydre (solution 0,2 M LiCl dans le mélange méthanol-benzène) à l'électrode à gouttes de mercure, elle montre la présence d'une fonction réductible. Les potentiels de demi-palier $E_{1/2}$ (par rapport à celui de l'électrode calomel-LiCl méthanolique) sont :

$$E_{1/2}(\text{HP } 1) = -1{,}06 \text{ V}, \qquad E_{1/2}(\text{HP } 2) = -1{,}0 \text{ V}.$$

Les courants de diffusion voisins à concentrations égales, indiquent une même constante $K = I_d/C$ dans les conditions opératoires choisies ([4]).

Étude des spectres infrarouges. — Les bandes caractéristiques de ces deux hydroperoxydes (tableau I) nous montrent : la présence d'une double liaison terminale dans (HP 1) (bandes à 935 et 990 cm^{-1}). La bande de déformation du CH_2 est déplacée vers les plus grandes fréquences (910 cm^{-1} pour l'undécénoate de départ).

Tableau I.

Spectres effectués dans CCl_4.

	OH	CH(C=C)	C=C	CH_2(C=C)	CH(C=C)	C—O(⟩COOH)
cm^{-1}.	allong.	allong.	allong.	allong.	déform.	allong.
(HP 1).....	3 550	3 090	1640 (faible)	1420	990	1330
	3 450	3 030	–	–	935	–
(HP 2).....	3 550	3 000	–	–	970	1330
	3 440	–	–	–	–	–

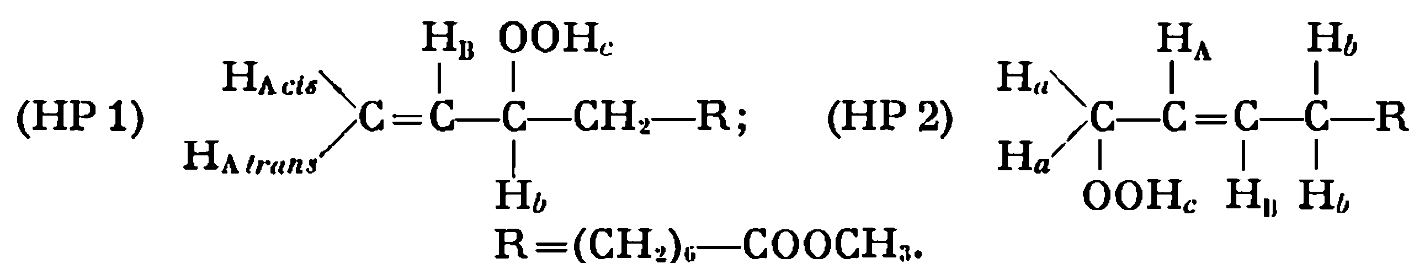
Par contre, dans (HP 2) apparaît la bande de déformation du CH de la double liaison *trans*. Nous pouvons déjà attribuer les structures suivantes à ces deux hydroperoxydes :

(HP 1) : hydroperoxy-9-undécène-10-oate de méthyle,
(HP 2) : hydroperoxy-11-undécène-9-oate de méthyle,

structures que nous allons confirmer par l'examen des spectres de RMN et l'étude des produits de réduction.

Nous remarquons les mêmes positions des bandes d'association intra et inter moléculaires de OH que pour les hydroperoxydes isolés à partir d'oléate de méthyle ([1]). Seules les intensités relatives des bandes à 3 550 cm^{-1} sont légèrement différentes.

ÉTUDE DES SPECTRES RMN :



$R = (CH_2)_6—COOCH_3$.

TABLEAU II.

[*Spectres effectués dans* CCl_4 *sur* « *Varian* » 60 *et* 100 MHz].

$\delta . 10^{-6}$.	H_A.	H_B.	H_a.	H_b.	H_c.
(HP 1).......	5,20	5,75	–	4,2	8,3-4
(HP 2).......	5,44	5,76	4,3	2,05	8,3-4

Taufel ([3]) ayant avancé l'hypothèse que le déplacement de la double liaison pouvait aller au-delà de C-9, nous pouvions envisager que le produit (HP 2) contienne non pas un seul mais plusieurs isomères de position. La résonance magnétique nucléaire était une méthode pratique pour confirmer ou infirmer cette hypothèse. Or, (HP 2) présente un massif symétrique de dix pics correspondant à deux protons éthyléniques à couplage *trans* $J_{AB} = 15$ c/s, et deux protons liés au carbone porteur de l'oxygène peroxydique dont le déplacement chimique ne laisse pas de doute sur leur position en α de la double liaison. Le couplage J_{Aa} mesuré est de 5 c/s, valeur plus faible que pour J_{Bb} qui est de 6 c/s. Le proton lié au carbone en β du carbone substitué par OOH est plus déblindé que celui lié au carbone en α avec une différence de déplacement chimique de $0{,}32 . 10^{-6}$.

Dans le cas de (HP 1) le spectre indique trois protons éthyléniques sous forme d'un massif de sept pics pour H_B et de six pics pour H_A. Les deux protons terminaux ont subi un déplacement vers les champs faibles par rapport à ceux de la double liaison initiale ($\Delta\delta = 0{,}3 . 10^{-6}$). Ces deux protons non équivalents ont des déplacements très voisins ($\Delta\delta < 0{,}05 . 10^{-6}$) et les couplages suivants : $J_{A\,cis\,B} = 10$ c/s ; $J_{A\,trans\,B} = 17{,}5$ c/s ; $J_{A\,cis\,A\,trans} = 2$ c/s ; valeurs très proches de celles des protons de la double liaison terminale seule. La valeur de J_{Bb} (7 c/s) est égale à celle trouvée pour l'hydroperoxyde octadécénoïque *trans*.

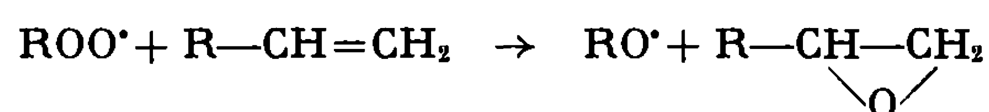
ÉTUDE QUANTITATIVE. RÉDUCTION DES HYDROPEROXYDES. — La réduction de la fonction OOH transforme les hydroperoxydes en deux hydroxyénoates dont la séparation a été effectuée par chromatographie sur couche mince. Les produits étudiés par chromatographie en phase gazeuse et spectrographie infrarouge sont constitués : d'un hydroxyester à double liaison terminale (R_f supérieur) et d'un ester hydroxy primaire à double liaison *trans* (R_f inférieur). Par hydrogénation ultérieure, on obtient d'une part un ester hydroxy secondaire, d'autre part l'hydroxy-11-undécanoate. C'est sous cette forme que sont faites les mesures quantitatives par chromatographie en phase gazeuse des acétates sur colonnes de SDEG et SE 52.

TABLEAU III.

Produit.	Époxy + hydroperoxyesters (%).	Proportions relatives. (HP 1).	(HP 2).	Époxy.
Extrait méthanolique (7 % de peroxydes).........	40	40	40	20
Extrait méthanolique (14 % peroxydes)...........	35	35	35	30

Deux faits se dégagent de ces résultats : d'abord, la quantité très élevée d'époxyde, déjà constatée par Taufel, et bien supérieure à celle trouvée dans l'oléate autoxydé où elle n'atteint pas 5 % pour une teneur en peroxydes de 30 %.

Cette époxydation est, comme l'a proposé Brill (5), le résultat de la réaction du radical ROO˙ sur la double liaison :



$$ROO^{\cdot} + R—CH=CH_2 \rightarrow RO^{\cdot} + R—CH—CH_2 \text{ (époxyde, pont O)}$$

Nous constatons, en effet, en comparant les courbes d'autoxydation [I. P. = $f(t)$] que la réaction de propagation de la chaîne est nettement plus lente dans le cas de l'undécylénate (environ 5 fois) en tenant compte de la décomposition. D'autres réactions du radical peroxydique peuvent alors devenir non négligeables, telle l'époxydation dont le résultat est aussi le radical RO˙, entraînant la formation des produits secondaires en quantités appréciables. C'est le deuxième fait que nous remarquons en examinant le tableau III. Les hydroperoxydes ne représentent que 32 et 25 % des produits oxydés. Nous avons d'ailleurs constaté la présence de dimères dont l'étude reste à faire.

(*) Séance du 5 octobre 1970.

(1) J. MERCIER, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1002.
(2) L. BATEMAN, *Quart. Rev.*, 8, 1954, p. 147.
(3) K. TAUFEL, W. BAUMEIER et Cl. FRANZKE, *Die Nahrung*, 4, 1960, p. 236.
(4) C. PAQUOT et J. MERCIER, *Rev. franç. Corps gras*, 9,, 1962, p. 275.
(5) W. F. BRILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 141.

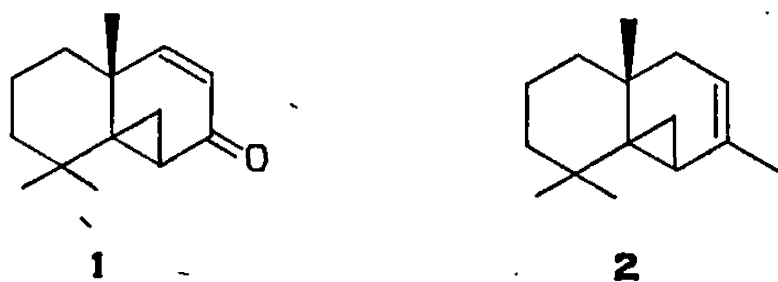
(*C. N. R. S.*,
2, *rue Henri-Dunant*,
94-*Thiais*,
Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la réaction de Simmons et Smith à la synthèse directe des dihydromayurones.* Note (*) de MM. **Philippe Amice** et **Jean-Marie Conia**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La triméthyl-4*a*.8.8 Δ-1, 8*a* octalone-2 a fait l'objet d'une nouvelle synthèse; par réaction avec l'iodure d'iodométhylzinc, elle conduit directement et aisément à la dihydromayurone en grande majorité *trans*.

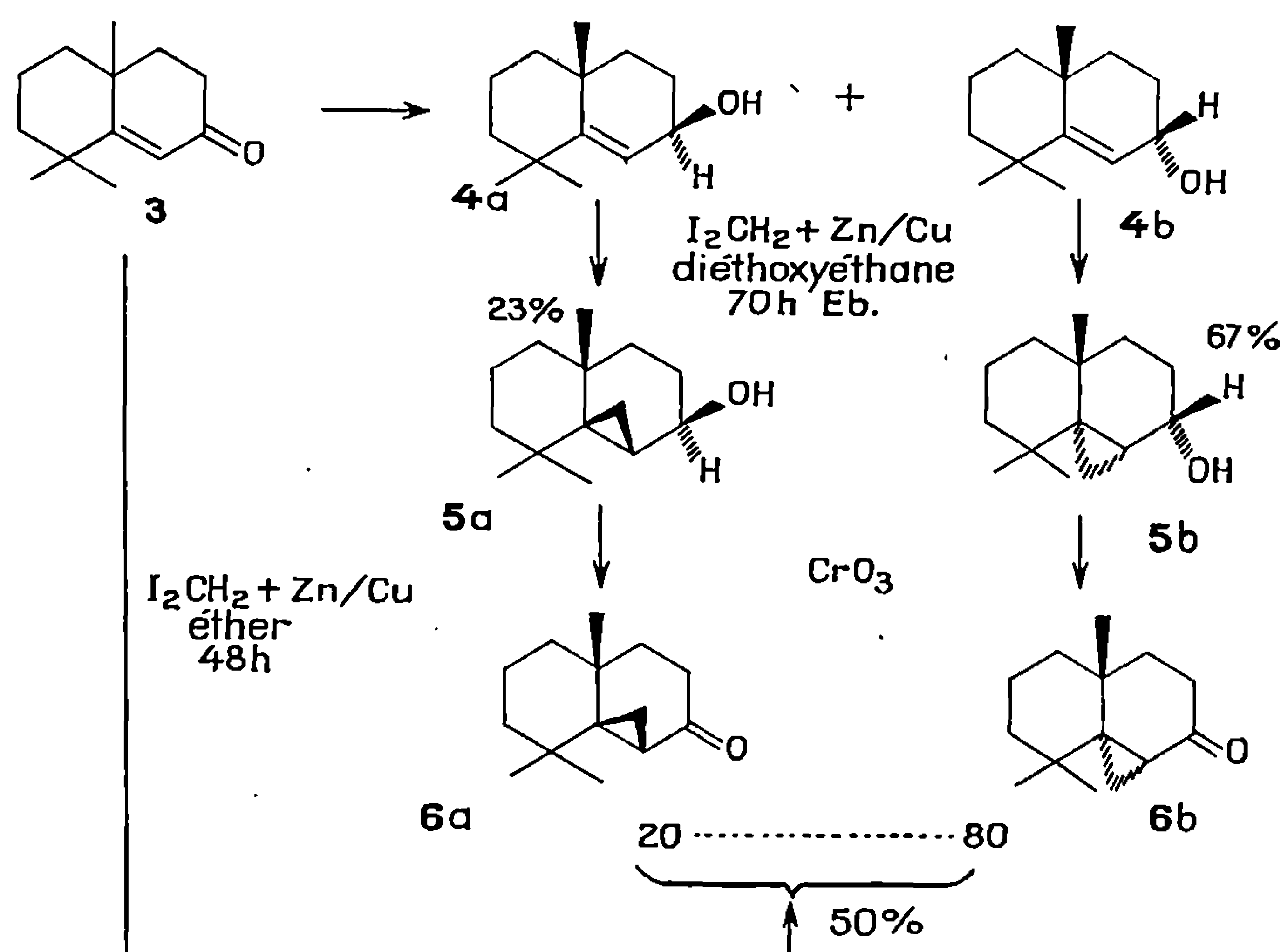
On sait que le transfert de méthylène par la réaction de Simmons et Smith est applicable aux cétones α, β-éthyléniques et qu'il permet la synthèse de cyclopropylcétones, en particulier lorsque celles-ci ne sont pas tautomérisables; par ailleurs, la réaction semble activée par la présence du carbonyle ([1]).

Des travaux entrepris en séries mayurone (1) et thujopsène (2), nous ont amenés à examiner l'intérêt de cette réaction appliquée, non pas aux triméthyl-4 *a*.8.8 Δ-1.8 *a*-octalols-2 (4 *a* et 4 *b*), telle que l'ont exposée Dauben et Ashcraft ([2]), mais directement à l'octalone correspondante (3).

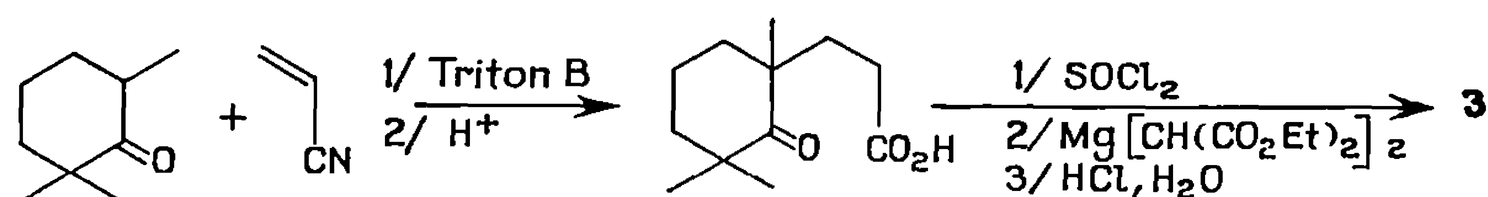


A partir de l'octalone 3, ces auteurs ont préparé et isolé plus ou moins partiellement les deux alcools isomères *cis* et *trans* (4 *a* et 4 *b*) et effectué sur chacun d'eux séparément la réaction avec l'iodure de méthylène et le couple zinc-cuivre; ils ont obtenu respectivement le cyclopropylcarbinol « *tout* » *cis* (5 *a*) et l'épimère *trans* (5 *b*), et de là, par oxydation, les dihydromayurones correspondantes (6 *a* et 6 *b*).

L'octalone 3 a été préparée à partir de la triméthyl-2.2.6 cyclohexanone, elle-même d'accès facile ([3]), par une séquence dont le rendement global avoisine 50 %, et qui s'est révélée préférable à celle déjà décrite ([4]). Par addition de Michael sur l'acrylonitrile suivie d'une hydrolyse acide, la triméthylcyclohexanone a donné l'acide (oxo-2 triméthyl-1.3.3 cyclohexyl)-3 propanoïque : F 35-37°; infrarouge ([5]) 1700 et 1687 cm^{-1}; RMN ([6]) : $1{,}08.10^{-6}$ (pic unique pour les protons des trois méthyles) et $10{,}68.10^{-6}$ (H acide). Cet acide, traité alors par le chlorure de thionyle puis par le dérivé magnésien du malonate d'éthyle, enfin par HCl dilué, a conduit



à la triméthyl-4 *a*, 8, 8 Δ-1, 8 *a* octalone-2 (3), identifiée par comparaison (spectres infrarouges et de RMN) avec un échantillon authentique obtenu selon ([4]).



L'octalone 3, traitée pendant 48 h au reflux de l'éther par l'iodure de méthylène et le couple zinc-cuivre, conduit, avec un rendement de 50 %, à un mélange qu'on a isolé par distillation : $É_{0,015}$ 90-110°. Par chromatographie préparative en phase vapeur sur colonne Carbowax 20-M, les deux constituants de ce mélange ont été séparés; ce sont :

— la dihydromayurone *cis* (6 *a*) (20 %), F 100-102° [litt. ([2]) 100-101°,5], infrarouge ([5]) 1688 cm^{-1} [litt. ([2]) 1687 cm^{-1}], RMN ([6]), 1,18, 1,10 et 0,65.10^{-6} (trois singulets de méthyle), 0,95-0,75.10^{-6} (H cyclopropaniques) [la littérature ([7]) donne : 1,18, 1,11 et 0,62.10^{-6} pour les méthyles, les protons cyclopropaniques apparaissant de 0,92 à 0,73.10^{-6}];

— la dihydromayurone *trans* (6 *b*) (80 %), liquide visqueux [litt. ([2]), F 42-43°], infrarouge ([5]) 1688 cm^{-1} [litt. ([2]) 1687 cm^{-1}], RMN ([6]) pratiquement identique au précédent.

Alors que l'octaline correspondante ne subit pas le transfert de méthylène par la réaction de Simmons et Smith ([2]), il en va donc différemment

pour l'octalone 3; celle-ci conduit aux composés cyclopropyliques correspondants 6 *a* et 6 *b*, au moins aussi facilement que les octalols 4 *a* et 4 *b*, confirmant ainsi l'activation de la réaction par le groupement carbonyle.

Mais, contrairement aux alcools épimères 4 *a* et 4 *b*, l'orientation semble ici régie par l'effet stérique seul, et la dihydromayurone *trans* 6 *b* prédomine nettement. La réaction de Simmons et Smith appliquée aux cétones éthyléniques peut donc constituer une autre voie d'accès stéréosélective aux composés cyclopropaniques.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) J. C. Limasset, P. Amice et J. M. Conia, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3981.
(2) W. G. Dauben et A. C. Ashcraft, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3673.
(3) C. L. Stevens et A. J. Weinheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4072.
(4) C. Enzell, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 185.
(5) Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans le tétrachlorure de carbone.
(6) Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre « Varian A-60 », dans le tétrachlorure de carbone, avec le TMS comme référence interne.
(7) S. Ito, K. Endo, H. Honma et K. Ota, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3777.

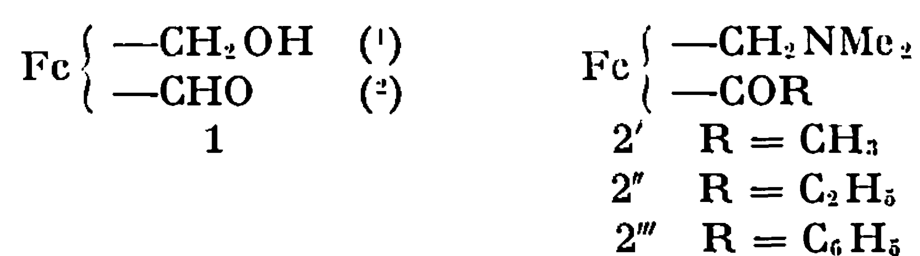
(*Laboratoire d'Étude des Carbocycles,*
Bât. 490,
Faculté des Sciences,
Université de Paris-Sud,
91-*Orsay, Essonne.*)

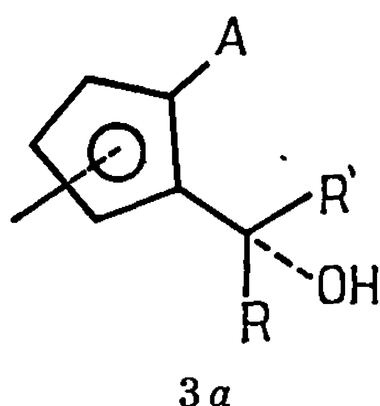
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions diastéréogènes au départ de ferrocènes disubstitués*-1.2. Note (*) de MM. **Claude Moise**, **Jean Tirouflet** et **Daniel Sautrey**, présentée par M. Henri Normant.

L'induction asymétrique observée au cours de réactions diastéréogènes effectuées sur des ferrocènes disubstitués-1.2 varie avec la nature du groupe inducteur. On compare l'induction par un groupe chélatant et l'induction par un groupe alcoyle.

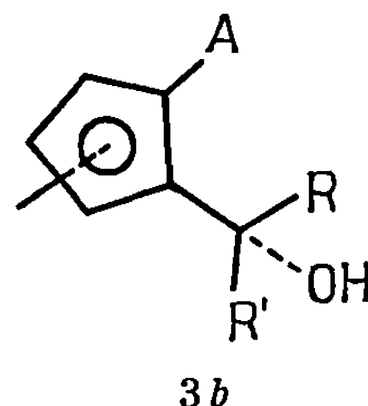
La stéréosélectivité des réactions diastéréogènes, au départ de ferrocènes disubstitués-1.2, peut être induite, soit par des substituants porteurs de groupes chélatants, soit par des substituants purement alcoylés. Cette Note met plus spécialement en parallèle les caractères spécifiques des deux types d'induction.

1. Induction par un groupe chélatant. — Cette première possibilité, déjà signalée sur un certain nombre de cas [1], a été étudiée à nouveau sur l'aldéhyde 1 et les cétones 2′, 2″ et 2‴.





3 *a*



3 *b*

Lorsqu'on oppose un réactif de Grignard (R′MgX) à ces diverses structures, on n'isole qu'un seul alcool qui correspond toujours à la configuration relative 3 *a*. La configuration proposée est suggérée par la stéréochimie du complexe de transition privilégiée et confirmée par l'analyse des spectres RMN.

Substrat carbonylé Fc{—A, —CR(=O)}		Réactif de Grignard.	Alcool.	
A.	R.	R′.	Formule brute.	É ou F (°C).
CH_2OH	H	CH_3	$C_{13}H_{16}O_2Fe$	F 103
CH_2NMe_2	CH_3	C_2H_5	$C_{17}H_{23}ONFe$	Huile
CH_2NMe_2	C_2H_5	CH_3	$C_{17}H_{23}ONFe$	»
CH_2NMe_2	C_2H_5	C_6H_5	$C_{22}H_{27}ONFe$	F 109
CH_2NMe_2	C_6H_5	C_2H_5	$C_{22}H_{27}ONFe$	F 106

La réduction par KBH_4 de la cétone 2′ est moins stéréosélective et on obtient un mélange de l'alcool 3 *a* (R = CH_3, R′ = H), $C_{15}H_{21}ONFe$, $É_{1\,Torr}$ 162°C (90 %) et de l'alcool 3 *b*, $É_{1\,Torr}$ 160°C (10 %) [2].

La stéréosélectivité observée dans toutes ces transformations traduit l'aptitude d'un réactif *achiral* à établir une discrimination très marquée entre les deux faces *diastéréotopiques* d'un aldéhyde ou d'une cétone.

Par contre, cette stéréosélectivité disparaît si l'on envisage l'attaque d'un réactif *chiral* sur les deux faces *énantiotopiques* d'une cétone. En effet, si l'on oppose l'organolithien $Fc\left\{\begin{matrix}-CH_2NMe_2\\-Li\end{matrix}\right.$ à l'éthanal, on isole les deux alcools 3 *a* et 3 *b* en quantités sensiblement égales.

Au départ des divers aminoalcools isolés on accède facilement aux glycols correspondants en réalisant la transformation

$$-CH_2NMe_2 \rightarrow -CH_2\overset{\oplus}{N}Me_3I^{\ominus} \rightarrow -CH_2OH.$$

Le tableau suivant donne les caractéristiques des divers sels d'ammonium et glycols diastéréoisomères isolés (schéma de référence 3 *a* et 3 *b*).

R.	R′.	A = $CH_2\overset{\oplus}{N}Me_3I^{\ominus}$.	A = CH_2OH.
CH_3	H	*a* F 206°C; *b* F 190°C	*a* F 68°C; *b* F 103°C [2]
CH_3	C_2H_5	*a* F 155°C; *b* F 158°C	*a* F 116°C; *b* F 74°C
C_2H_5	C_6H_5	*a* F 202°C; *b* F 189°C	*a* F 162°C; *b* F 120°C

On notera que la grande stéréosélectivité observée dans les synthèses magnésiennes de départ permet d'accéder à volonté aux structures 3 *a* ou 3 *b* en inversant l'ordre d'introduction des deux radicaux R et R′.

2. Induction par un groupe alcoyle. — Les cétones 6, qui portent un groupe inducteur alcoyle, sont accessibles, soit par réaction de Friedel et Crafts sur le méthylferrocène, soit au départ du dérivé lithié 4 :

$$\underset{4}{Fc\left\{\begin{matrix}-CH_2NMe_2 & (1)\\-Li & (2)\end{matrix}\right.} \rightarrow \underset{5}{Fc\left\{\begin{matrix}-CH_3\\-CO_2Li\end{matrix}\right.} \overset{RLi}{\rightarrow} \underset{6}{Fc\left\{\begin{matrix}-CH_3 & (1)\\-COR & (2)\end{matrix}\right.}$$

La première réaction conduit à un mélange d'isomère 1-2, 1-3, et 1-1′. Les cétones éthylées et benzoylées présentent les caractéristiques suivantes :

Cétones éthylées ($C_{14}H_{16}OFe$) : 1-2, F 45°C; 1-3, huile (oxime, F 145°C); 1-1′, huile (oxime, F 100°C).

Cétones benzoylées ($C_{18}H_{16}OFe$) : 1-2, F 119°C; 1-3, huile (oxime, F 170°C); 1-1′, F 40°C (oxime, F 118°C).

Les caractéristiques et les pourcentages relatifs des différents alcools diastéréoisomères isolés au départ des dérivés carbonylés 6 sont indiqués dans le tableau suivant :

TABLEAU.

Dérivés carbonylés 6.	Réactifs. KBH$_4$.	CH$_3$MgI.	C$_2$H$_5$MgBr.	C$_6$H$_5$MgBr.
Fc { —CH$_3$; —CHO (3) }	– –	7 *b*, F 54°C (80 %) (4) 7 *a*, huile (20 %) (4)	– –	7′ *b*, F 56°C (95 %) 7′ *a*, F 116°C (5 %)
Fc { —CH$_3$; —C(=O)CH$_3$ (4) }	7 *b* (50 %) 7 *a* (50 %)	– –	Alcool F 44°C + mélange de carbures éthyléniques	8 *b*, F 78°C (96 %) 8 *a*, F 116°C (4 %)
Fc { —CH$_3$; —C(=O)C$_2$H$_5$ }	–	Mélange de carbures éthyléniques	–	8′ *b*, F 91°C (91 %) 8′ *a*, F 108°C (9 %)
Fc { —CH$_3$; —C(=O)C$_6$H$_5$ }	7′ *b* (50 %) 7′ *a* (50 %)	8 *b* (60 %) 8 *a* (40 %)	8′ *b* (87 %) 8′ *a* (13 %)	– –

7 *a*	7′ *a*	7 *b*	7′ *b*	8 *a*	8′ *a*	8 *b*	8′ *b*
R = CH$_3$	C$_6$H$_5$	CH$_3$	C$_6$H$_5$	CH$_3$	C$_2$H$_5$	CH$_3$	C$_2$H$_5$

Les configurations que nous proposons pour les différents alcools de cette série s'appuient sur plusieurs données.

a. Tous ces alcools sont également accessibles respectivement au départ des deux alcools précurseurs 3 *a* et 3 *b* en réalisant la modification :



$$—CH_2NMe_2 \rightarrow —CH_2\overset{\oplus}{N}Me_3I^{\ominus} \xrightarrow{Hg/Na} —CH_3,$$

que l'on peut raisonnablement considérer comme stéréospécifique.

b. Les données spectroscopiques (infrarouges et RMN) confirment les structures proposées.

Le constraste avec les résultats obtenus pour le premier type d'induction apparaît immédiatement. Tout d'abord la réduction par KBH$_4$ ne montre aucune stéréosélectivité. D'autre part, la stéréosélectivité des synthèses magnésiennes est nettement atténuée. Mais, surtout, la stéréochimie de l'alcool majoritaire reste invariante lorsqu'on inverse l'ordre d'introduction des deux groupes alcoyle apparaissant dans la structure finale de l'alcool.

Ce dernier résultat semble trouver une interprétation logique si on adapte à la série métallocénique la théorie développée récemment par Cherest, Felkin et Prudent ([5]) pour des substrats purement carbonés. Ce problème sera discuté en détail dans un prochain Mémoire ([6]).

(*) Séance du 21 septembre 1970.

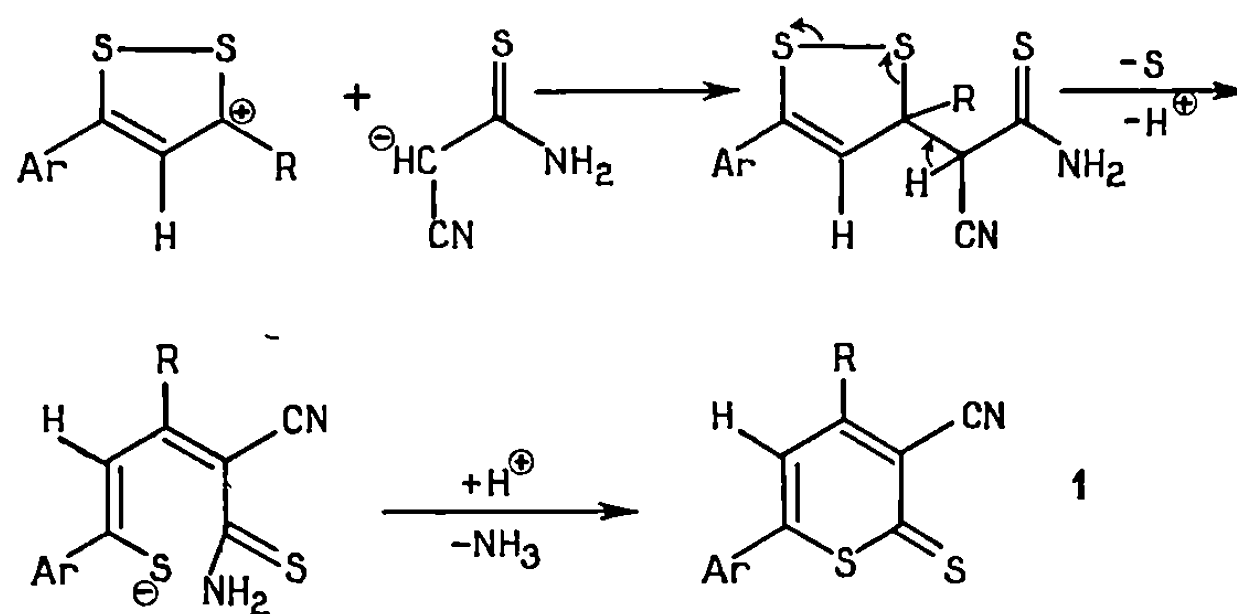
([1]) C. Moise et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 414.
([2]) Ces composés ont été signalés récemment par D. J. Booth, G. Marr, B. W. Rockett et Rushworth, *J. Chem. Soc.*, (C), 1969, p. 2701.
([3]) R. Schlögl et M. Fried, *Monatsh. Chem.*, 95, 1966, p. 558.
([4]) E. A. Hill et J. H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4216.
([5]) M. Cherest, H. Felkin et M. Prudent, *Tetrahedron Letters*, 18, 1968, p. 2199.
([6]) C. Moise, J. Tirouflet et D. Sautrey, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971 (à paraître).

(Faculté des Sciences de Dijon,
Laboratoire de Polarographie organique
associé au C. N. R. S.,
boulevard Gabriel, 21-Dijon,
Côte-d'Or.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de cyano-3 thio-pyrannethiones-2*. Note (*)
de MM. Raoul Pinel, N'Guyen Kim Son et Yves Mollier, présentée par M. Henri Normant.

L'action des perchlorates d'aryl-3 dithiole-1.2 ylium sur le cyanothioacétamide conduit à des aryl-6 cyano-3 thio-1 pyranne thiones-2 dont la structure est établie par synthèse et par RMN.

Il a été précédemment signalé [(1), (2)] que par action du cyanothioacétamide sur des iodures d'aryl-5 méthylthio-3 dithiole-1.2 ylium, dans l'acide acétique et en présence de pyridine, on obtient les (aryl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-2 cyanothioacétamides correspondants, qui peuvent être aussi considérés comme des amino-2 cyano-3 aryl-5 trithia-1.6.6aS^{IV} pentalènes. Par contre, si l'on fait réagir sur le cyanothioacétamide un perchlorate d'aryl-3 dithiolylium dans les mêmes conditions que précédemment ou une aryl-5 dithiole-1.2 thione-3 dans le diméthylformamide et en présence de triéthylamine, on isole avec un faible rendement, une cyano-3 aryl-6 thiopyrannethione-2. Ce même type de composé peut être obtenu, avec un meilleur rendement, par chauffage dans l'alcool d'un mélange équimoléculaire de perchlorate d'aryl-3 dithiolylium et de cyanothioacétamide. On peut proposer le mécanisme suivant pour cette dernière réaction, en admettant que celle-ci débute par l'attaque nucléophile du méthylène actif du cyanothioacétamide.



Nous indiquons dans le tableau I, les aryl-6 thiopyranne-thiones-2 que nous avons préparées; les analyses élémentaires confirment les formules brutes.

Nous remarquerons que la formation de thiopyrannethiones-2 à partir de sels de dithiole-1.2 ylium a déjà été observée par d'autres

auteurs [(3), (4)], néanmoins ces réactions ont été réalisées en milieu nettement basique.

La structure de thiopyrannethiones-2 que nous proposons pour le composé 1 est justifiée par les faits suivants :

1. L'action de l'acétate mercurique permet d'obtenir à partir des thiopyrannethiones-2 les composés carbonylés correspondants 2 avec d'excellents rendements. Les spectres infrarouges des thiopyranne ones-2 ainsi isolées présentent bien vers 1630 cm^{-1} (KBr) une bande d'absorption attribuable à la vibration $\nu(CO)$, en accord avec D. Leaver et coll. (3) qui donnent $\nu(C=O) = 1635\ cm^{-1}$ (KBr) pour la diphényl-4.6 thio-1 pyrannone-2. Les composés ainsi isolés, dont l'analyse confirme la structure sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU I.

Cyano-3 thiopyrannethiones-2, 1.

	Ar.	R.	F (°C).	Rdt %.
1*a*	C_6H_5	H	173	40
1*b*	*p*-$CH_3O—C_6H_4$	H	228	10
1*c*	*p*-$CH_3—C_6H_4$	H	242	10
1*d* (*)	C_6H_5	C_6H_5	196	43

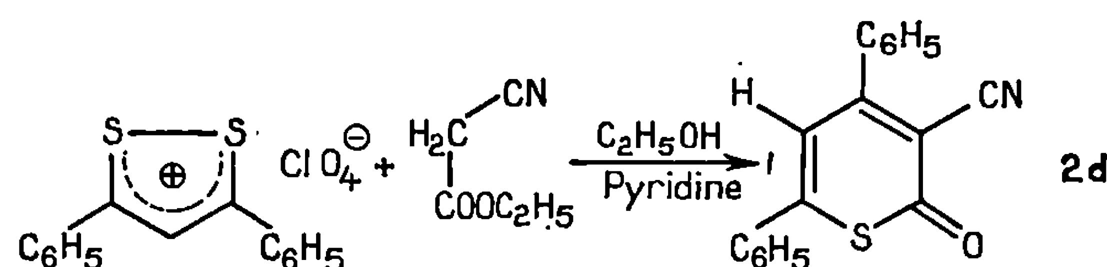
(*) 1*d* est préparé en présence de pyridine.

TABLEAU II.

Cyano-3 thiopyranne ones-2.

	Ar.	R.	F (°C).	ν (CO) [cm^{-1} (KBr)].
2*a*	C_6H_5	H	186	1634
2*b*	*p*-$CH_3O—C_6H_4$	H	211	1628
2*c*	*p*-$CH_3—C_6H_4$	H	204	1628
2*d*	C_6H_5	C_6H_5	175	1634

2. La synthèse d'une cyano-3 diphényl-4.6 thiopyrannone-2, par condensation du perchlorate de diphényl-3.5 dithiole-1.2 ylium sur le cyanacétate d'éthyle dans l'alcool en présence d'éthylate de sodium ou de pyridine, selon une méthode analogue à celle utilisée par D. Leaver et coll. (3) pour



préparer l'oxo-2 diphényl-4.6 thiopyranne carboxylate d'éthyle-3. Le composé ainsi obtenu est bien identique (point de fusion et spectre infrarouge identiques) à l'échantillon 2*d*, obtenu par action du perchlorate de diphényl-3.5 dithiole-1.2 ylium sur le cyanothioacétamide suivie d'une oxydation par l'acétate mercurique.

3. Les spectres infrarouges des composés 1 et 2 présentent une bande d'absorption dans la région 2 210 cm^{-1} attribuable au groupement nitrile. Les spectres de RMN des composés 1 et 2, pour lesquels R = H, effectués dans l'acide trifluoroacétique montrent la présence de deux protons fortement couplés ($J_{AB} = 9$ c/s) situés vers 7,5 et 8.10^{-6} environ. Ce couplage semble exclure une structure du type thio-1 pyrannethione-4, il correspond en effet exactement à celui observé par F. Clesse (5) pour des composés voisins dont la structure a été établie par synthèse.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

(1) H. Behringer et R. Wiedenmann, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3705.
(2) Y. Mollier, F. Terrier, R. Pinel et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2075
(3) D. Leaver, D. M. Mc Kinnon et W. A. H. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 32
(4) F. Clesse et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1059.
(5) F. Clesse, *Thèse*, Nantes, 1970.

(*Laboratoire des Composés thio-organiques, Équipe associée au C. N. R. S. n° 171, Faculté des Sciences de Caen, Esplanade de la Paix, 14-Caen, Calvados.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'oxazolines-4, ylures d'azométhines potentiels, lors de la thermolyse d'acyl-4 triazolines-1.2.3.* Note (*) de

MM. Fernand Texier et Robert Carrié, présentée par M. Henri Normant.

La thermolyse des acyl-4 triazolines-1.2.3 résultant de la cycloaddition d'azido-composés aux esters α-acylcinnamiques, conduit à des oxazolines-4. Les expériences réalisées montrent pour la première fois que ces oxazolines sont des ylures d'azométhines potentiels. L'équilibre ylure d'azométhine ⇌ oxaline-4 est susceptible d'expliquer la stéréochimie de cycloaddition d'ylures d'azométhines formés à partir d'acylaziridines.

1. A 60°C, les phénylazides 1 (X = H ou CH_3O) réagissent avec les esters α-acylcinnamiques 2 et conduisent aux triazolines 3 dont les caractéristiques figurent au tableau I.

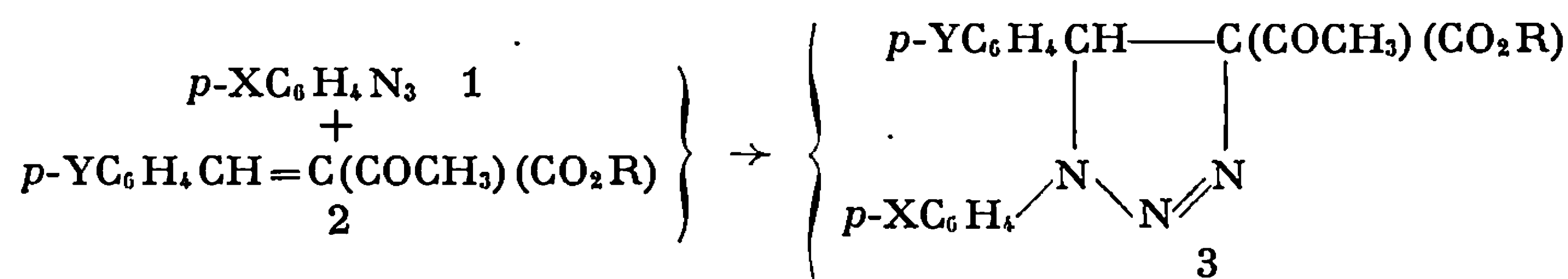


TABLEAU I.

	X.	Y.	R.	Structure (*).	F (°C).	Infrarouge (nujol). ν (C=O) (cm⁻¹).	RMN ($CDCl_3$). δ (H_5)/TMS δ.10⁻⁶.
3 *a*........	H	H	C_2H_5	*cis*	104	1721 1754	5,92
3 *b*........	CH_3O	Cl	CH_3	»	126	1716 1749	5,88
3 *c*........	H	Cl	CH_3	»	96	1730 1737	5,86
3 *d*........	CH_3O	Cl	CH_3	*trans*	(**)	–	5,91
3 *e*........	H	Cl	CH_3	»	(**)	–	5,92

(*) CO_2R et p-YC_6H_4 en *cis* ou *trans*.

(**) l'oléfine 2 *trans*, s'isomérise rapidement (1). La cycloaddition conduit au mélange des deux triazolines isomères géométriques. L'isomère *trans* n'a pas été séparé du mélange.

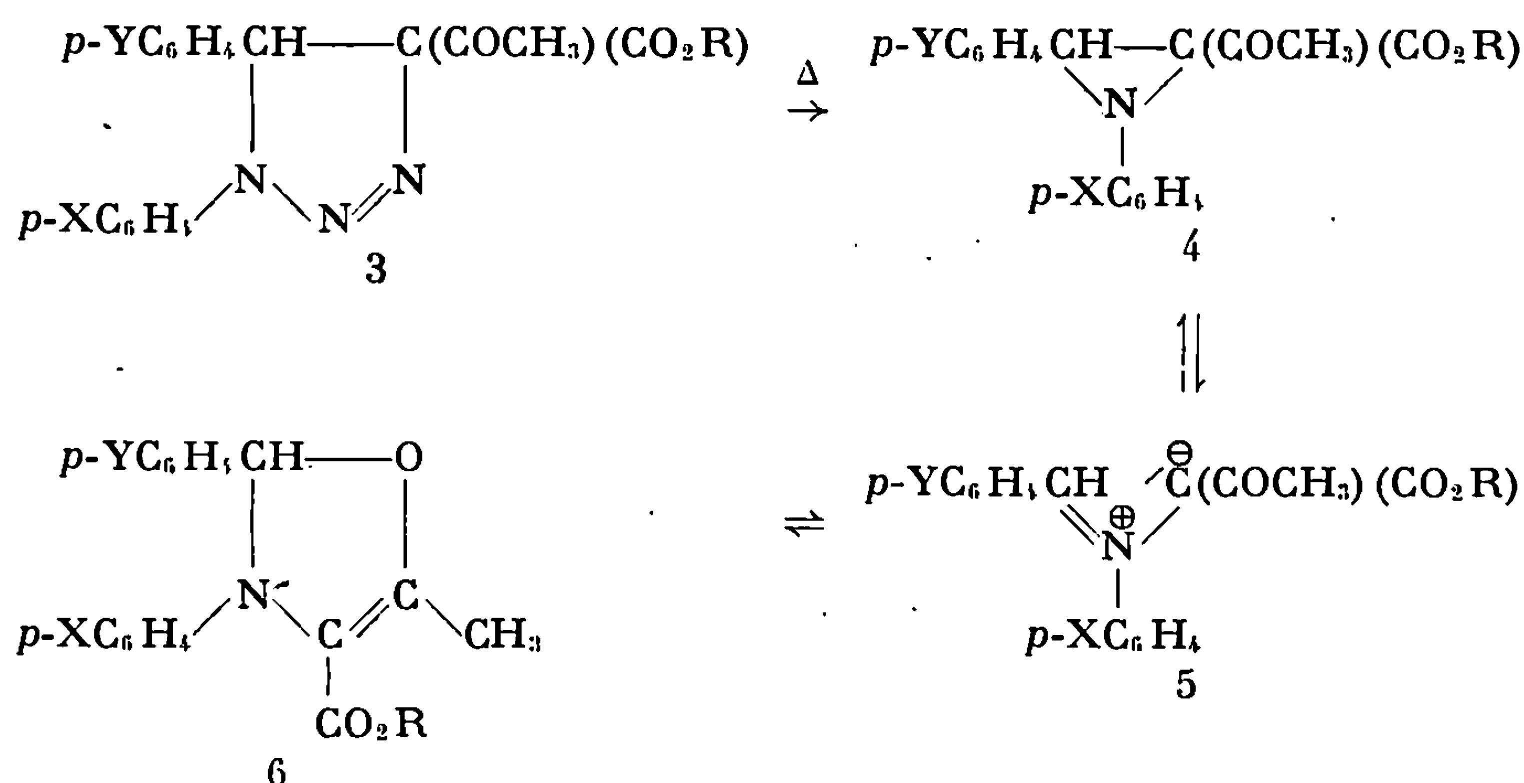
2. La thermolyse des triazolines 3, réalisée sous atmosphère inerte, à la température de fusion de ces composés, donne les oxazolines-4 de formule 6. L'aziridine 4 obtenue lorsque la triazoline est disubstituée en 4

TABLEAU II.

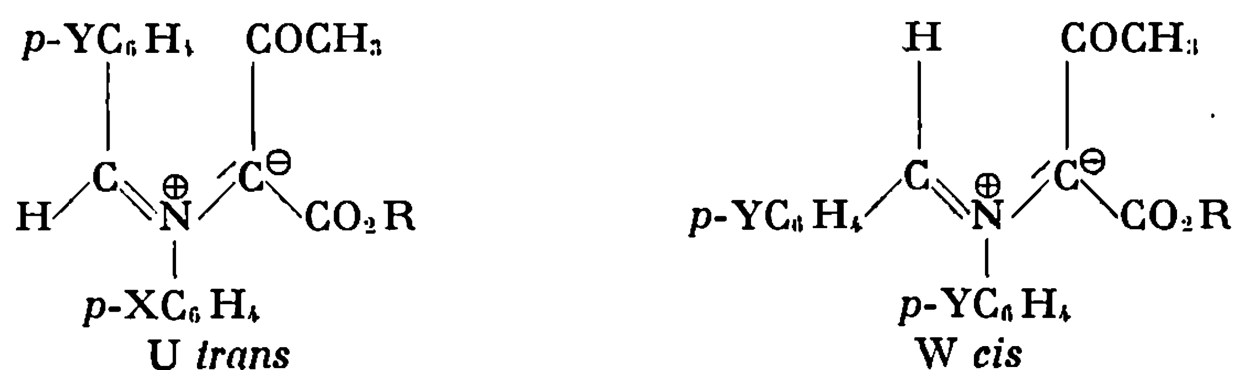
	X.	Y.	R.	I. R. (cm⁻¹). ν (C=O).	ν (C=C).	RMN ($CDCl_3$) δ/TMS (p. p. m.). H_5.	CH_3 (en 5).	R = CH_3.
6 *a*.....	H	H	C_2H_5	1708	1646	6,41	2,29	1,16
6 *b*.....	CH_3O	Cl	CH_3	–	–	6,48	2,15	3,72
6 *c*.....	H	Cl	CH_3	1696	1636	6,36	2,29	3,68

par deux groupements ester ([2]), n'a pas été mise en évidence ([3]). Les caractéristiques des oxazolines-4 figurent au tableau II. Les triazolines *cis* et *trans* conduisent à la même oxazoline-4.

La formation d'un tel composé s'explique de la manière suivante : l'aziridine 4 primitivement formée, s'ouvre entre les deux carbones pour donner l'ylure d'azométhine dont la cyclisation conduit à l'oxazoline-4 ([4]).



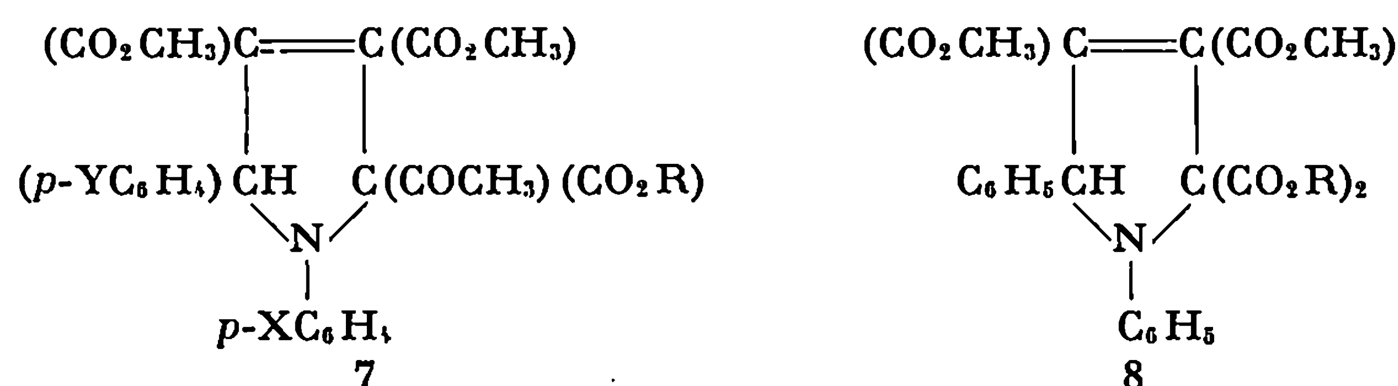
Quelle que soit la stéréochimie de l'aziridine, et quel que soit son mode d'ouverture (corotatoire ou disrotatoire), il existe toujours une forme W ou U dans laquelle le carbonyle cétonique est en position favorable pour une addition nucléophile intramoléculaire. Ces différentes formes peuvent s'équilibrer ([5]) et l'oxazoline-4 résulte de l'hétérocyclisation des formes U *trans* ou W *cis*.



L'équilibre ylure d'azométhine ⇌ oxazoline-3 peut expliquer la stéréochimie de la cycloaddition aux aldéhydes, d'ylures d'azométhine obtenus à partir d'aroylaziridines *cis* et *trans* ([6]). Bien que les aldéhydes soient de bons dipolarophiles ([7]), un tel équilibre s'établissant rapidement, donne le dipôle le plus stable et la même oxazoline est obtenue que l'on parte de l'aroylaziridine *cis* ou de son isomère *trans*.

3. L'existence de cet équilibre proposé par Lown et coll. ([8]) n'était pas établie car aucune cycloaddition-1.3 n'avait été réalisée à l'aide des oxazolines-4. Par contre, les oxazolines-4 que nous avons obtenues s'additionnent à l'acétylène dicarboxylate de méthyle. L'oxazoline-4 donne

vraisemblablement l'ylure d'azométhine le plus stable et il n'est donc pas surprenant d'obtenir une seule pyrroline-3 de formule 7.



Les caractéristiques des pyrrolines 7 et celles du composé 8 dont la structure est établie avec certitude ([8]) figurent au tableau III.

TABLEAU III.

	X.	Y.	R.	F (°C).	Infrarouge (nujol, ν cm⁻¹). C=O ([a]).	C=O ([b]).	C=C.	RMN. (CDCl₃). δ H₅/TMS δ.10⁻⁶.
7 a.....	H	H	C_2H_5	180	1752	1733	1653	6,01
7 b.....	CH_3O	Cl	CH_3	164	1750	1725	1652	5,96
8......	H	H	CH_3	153	1774, 1735, 1744 et 1723		1660	5,77

([a]) Ester non conjugué; ([b]) Cétone et ester conjugué.

La comparaison des propriétés de 7 et 8 confirment la structure pyrroline-3. Dans l'ultraviolet (éthanol à 95°), 7 *a* présente une bande intense ($\lambda_M = 240$ nm, $\varepsilon_M = 21\,000$) attribuable au motif maléique et aux noyaux aromatiques. L'absence d'une absorption intense au-dessus de 300 nm exclut la structure pyrroline-2 [([9]), ([10])].

(*) Séance du 28 septembre 1970.

([1]) R. DANION-BOUGOT et R. CARRIÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2526.
([2]) F. TEXIER et R. CARRIÉ, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 823.
([3]) La photolyse ne conduit ni à une aziridine, ni a une oxazoline, mais à un mélange de produits qui n'ont pas encore été identifiés.
([4]) J. E. BALDWIN, R. G. PUDUSSERY, A. K. QUIRESHI et B. SKLARZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5325.
([5]) R. HUISGEN, W. SCHEER et H. MÄDER, *Angew. Chem. Inter. Edit.*, 1969, p. 602; R. HUISGEN, W. SCHEER, M. MÄDER et E. BRUNN, *Angew. Chem. Inter. Edit.*, 1969, p. 604; R. HUISGEN et H. MÄDER, *Angew. Chem. Inter. Edit.*, 1969, p. 604.
([6]) G. DALLAS, J. W. LOWN et J. P. MOSER, *Chem. Com.*, 1970, p. 278.
([7]) F. TEXIER et R. CARRIÉ, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 709.
([8]) J. W. LOWN et R. K. SMALLEY, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 169.
([9]) F. TEXIER (à paraître).
([10]) J. DEYRUP, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2724.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences,* B. P. n° 25 A, 35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la perméabilité d'une poudre de chromite de magnésium. Cas des gaz adsorbables et non adsorbables chimiquement.* Note (*) de Mlle **Danielle Galland**, MM. **André Cointot** et **Pierre Barret**, présentée par M. Georges Champetier.

Une différence entre les vitesses d'écoulement de gaz adsorbables (NH_3, SO_2, CO_2, O_2) et non adsorbables (He, Ne, A, Kr) à travers un lit de poudre inconsolidée de chromite de magnésium a été mise en évidence. La part de l'écoulement superficiel liée à l'adsorption, dans l'écoulement global a été calculée.

Le but de cette étude est de mettre en évidence une différence entre l'écoulement de gaz adsorbables et non adsorbables à travers une poudre de chromite de magnésium.

L'échantillon de chromite de magnésium a été préparé suivant le procédé Adkins Connor (1). Le diamètre moyen des grains est de l'ordre de 350 Å. Sa surface spécifique mesurée par la méthode B. E. T. est de 30 $m^2.g^{-1}$ et il ne présente qu'une porosité intergranulaire (2).

Mesure des vitesses d'écoulement. — La mesure de la vitesse d'écoulement d'un gaz, en régime permanent, à travers l'échantillon, en fonction de la pression moyenne et de la différence de pression entre l'amont (P_2) et l'aval (P_1) de la poudre, en fonction de la température et de la nature du gaz, a été effectuée à l'aide d'un perméamètre automatique (3) (*fig.* 1). La cellule contenant la poudre, est constituée par un tube d'acier inoxydable C limité côté amont par une pastille de « poral » ne constituant pas une barrière à l'écoulement et côté aval, par une pastille identique et mobile, permettant le tassement de la poudre. Cette cellule est placée à l'intérieur d'un four dont la température est maintenue constante à $\pm 1°C$.

Elle est reliée, d'une part à un compartiment amont dans lequel on maintient à température constante la pression constante au cours d'une expérience, et d'autre part, à un compartiment aval A_1 dans lequel la pression demeure constante.

Le compartiment amont comprend le volume A_2 et le volume variable V. Le gaz s'écoulant à travers l'échantillon, il en résulte une diminution du nombre de molécules de gaz dans ce compartiment; pour maintenir la pression constante, nous avons choisi à température constante d'offrir au gaz un volume plus faible. Ceci est réalisé automatiquement par le déplacement d'un piston de mercure B intégré au volume V.

La mesure de la vitesse d'écoulement est proportionnelle à la variation de hauteur du piston de mercure en fonction du temps.

Nos expériences ont été effectuées dans les domaines suivants : P_2 de 20 à 200 Torr; $\Delta P = P_2 - P_1$ de 0,3 à 15 Torr; température de l'échantillon : 100°C; température de l'ensemble de l'appareillage : 28°C; compacité de la poudre : 0,30.

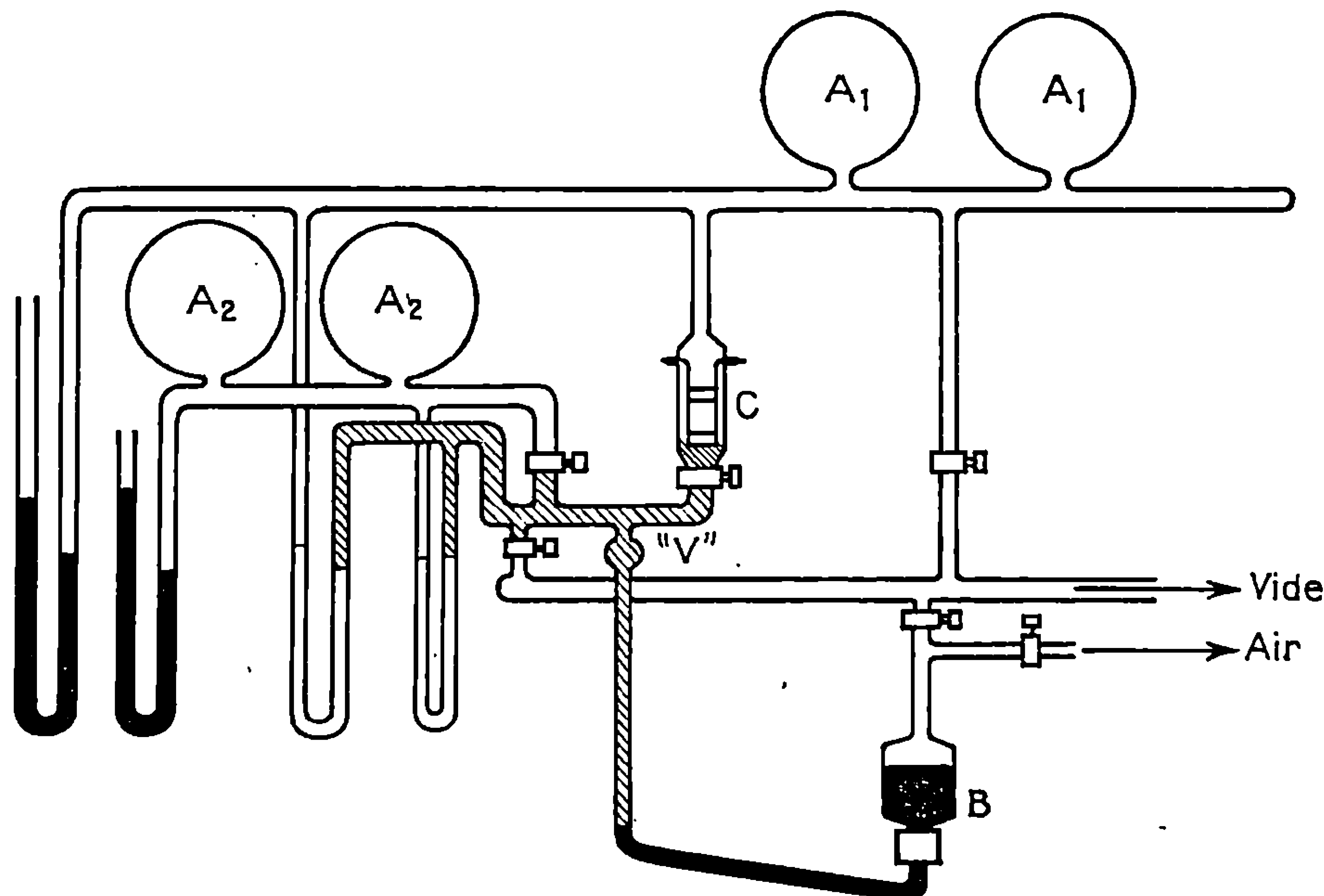


Fig. 1. — Schéma de l'appareillage.

DÉTERMINATION DU TYPE D'ÉCOULEMENT [(4), (5)]. — Nous déterminons la vitesse d'écoulement $G = W/At$. W est le nombre de moles qui s'écoulent en t secondes à travers l'aire de section droite A. G est exprimé en nombre de moles.$s^{-1}.cm^{-2}$.

A température constante 100°C, quelles que soient les valeurs de P_2 et ΔP, les courbes obtenues en portant $G = f(\Delta P)$ sont des droites dont la pente dépend de la nature du gaz utilisé. On peut donc penser que dans le domaine de pression étudié pour lequel le libre parcours moyen des molécules est supérieur au diamètre des pores intergranulaires, l'écoulement est de type Knudsen (6).

En portant $G/\Delta P$ en fonction de $1/\sqrt{M}$, M étant la masse molaire du gaz utilisé (*fig.* 2), on remarque que les points relatifs aux gaz non adsorbables (He, Ne, A, Kr) se situent sur une droite passant par l'origine. Pour ces gaz nous avons conclu à un écoulement de type Knudsen.

CAS DES GAZ ADSORBABLES. — On constate également (*fig.* 2) que les points relatifs aux gaz adsorbables (CO_2, NH_3, SO_2, O_2) se situent en dehors de cette droite et dans la partie supérieure du diagramme, ce qui traduit une vitesse d'écoulement plus grande que ne le laisse prévoir la loi de

Knudsen. Nous avons attribué ce surcroît de vitesse à la diffusion superficielle des molécules adsorbées sur le chromite de magnésium.

Si l'on suppose que l'écoulement et la diffusion superficielle ont lieu parallèlement suivant leur propre gradient de concentration ([4]) :

$$G = \frac{W}{At} = - D_g \frac{\partial c_g}{\partial x} + D'_s \frac{\partial c_s}{\partial x},$$

D_g est le coefficient de diffusion effectif relatif à l'écoulement; c_g le nombre de moles dans la phase gazeuse par unité de volume de la couche poreuse;

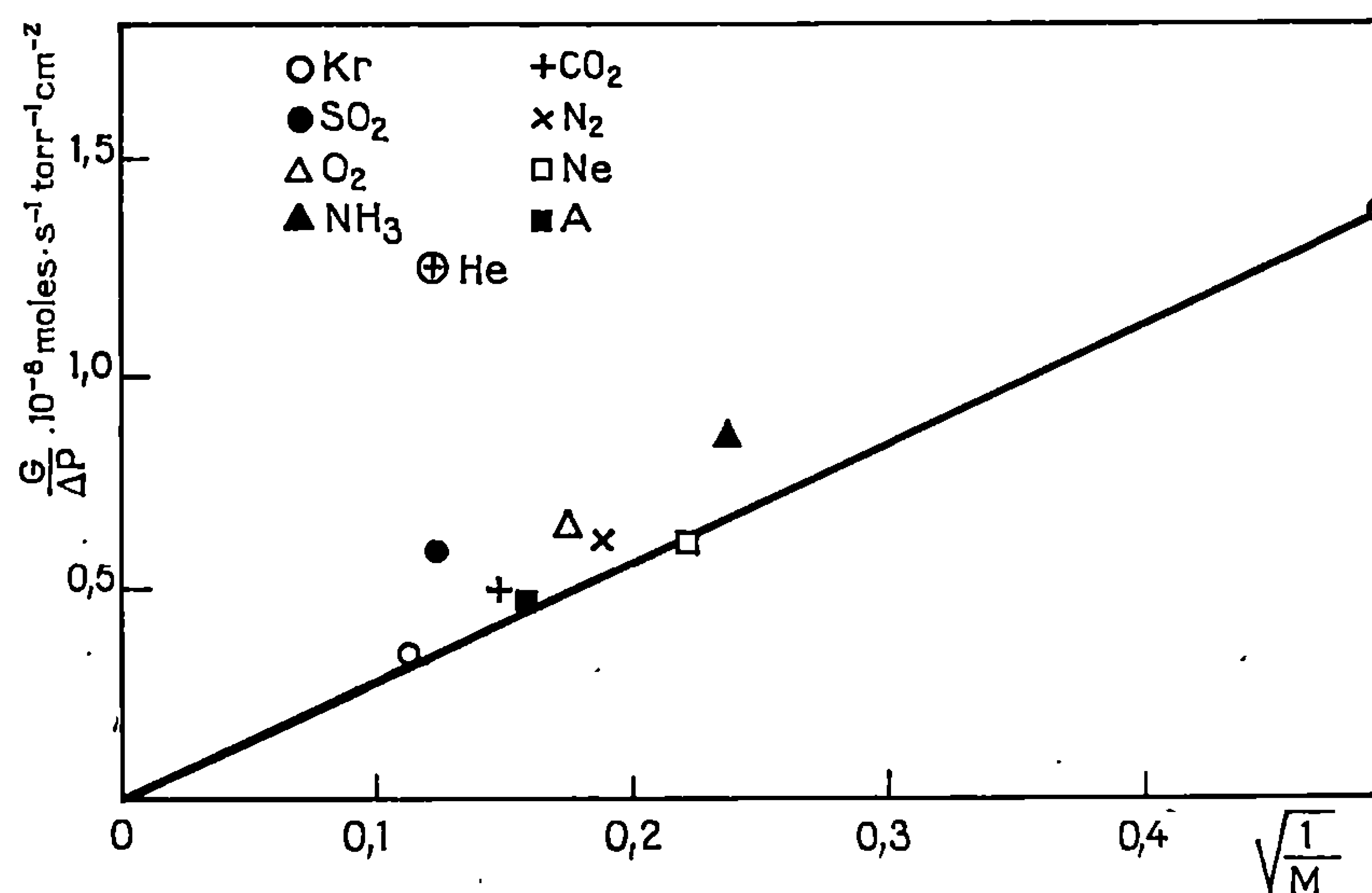


Fig. 2. — Courbe $G/\Delta P = f(1/\sqrt{M})$ relative à l'écoulement des gaz à travers l'échantillon de $MgCr_2O_4$ à 100°C.

D'_s est le coefficient de diffusion superficielle apparent; c_s est le nombre de moles adsorbées par unité de volume de la couche poreuse.

La connaissance de l'isotherme d'adsorption du gaz sur l'échantillon à la température de l'écoulement, et la définition de la perméabilité K, nous permet de calculer D'_s : $D'_s = (K - K_g)/\alpha_s$, K coefficient de perméabilité relatif à l'écoulement global est ainsi défini :

$$G = \frac{W}{At} = - K \frac{\partial C}{\partial x} = - D \frac{\partial c}{\partial x},$$

C est la concentration en moles par unité de volume de la phase gazeuse et $c = c_g + c_s$; K_g, coefficient de perméabilité relatif à l'écoulement en l'absence d'adsorption a une définition analogue :

$$- D_g \frac{\partial c_g}{\partial x} = - K_g \frac{\partial C}{\partial x},$$

α_s est un coefficient d'adsorption défini par la relation

$$\alpha_s = \rho_1 (1 - \varepsilon) \, \mathrm{RT} \frac{\partial y}{\partial \mathrm{P}},$$

dans laquelle $\partial y / \Delta \mathrm{P}$ est la pente de l'isotherme d'adsorption $y = f(\mathrm{P})$ à une pression donnée, ε la porosité de l'échantillon, ρ_1 la masse spécifique de l'adsorbant.

Dans le cas particulier de SO_2 et NH_3, α_s déterminé à partir de l'isotherme d'adsorption à 100°C dans le domaine de pression 20-200 Torr, tend rapidement vers zéro à partir de 30 Torr, $\mathrm{K} - \mathrm{K}_g$ calculable à partir de la figure 2 reste constant dans le domaine de pressions étudié : 20-200 Torr.

D'_s pourra donc être déterminé de façon précise pour des valeurs expérimentales de $\mathrm{K} - \mathrm{K}_g$ obtenues à des pressions inférieures à 20 Torr. Dans le domaine étudié nous avons déterminé

$$r = \frac{\mathrm{D}'_s \dfrac{\partial c_s}{\partial x}}{\mathrm{D}_g \dfrac{\partial c_g}{\partial x} + \mathrm{D}'_s \dfrac{\partial c_s}{\partial x}}$$

qui représente l'apport de la diffusion superficielle à l'écoulement global $r_{SO_2} = 0{,}40$; $r_{NH_3} = 0{,}22$.

En conclusion, l'étude de la perméabilité du chromite de magnésium nous a permis de déceler une diffusion superficielle des molécules de SO_2 et NH_3 adsorbées à 100°C et de déterminer la valeur du rapport r caractérisant l'apport de l'écoulement superficiel à l'écoulement global. Un perméamètre dont les domaines de température et pression d'utilisation soient plus étendus, est en cours de réalisation afin de préciser la variation du coefficient de diffusion superficielle en fonction du taux de recouvrement en adsorption physique et chimique et éventuellement, la relation entre le coefficient de diffusion superficielle et les mobilités des molécules adsorbées.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) Adkins Connor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, p. 1901.
(2) M. Moreau, *Thèse*, Dijon, 1969.
(3) D. Galland, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(4) P. C. Carman, *Flow of gases through porous media*, Butterworths, Londres, 1956.
(5) R. M. Barrer, *Diffusion in and through solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1951.
(6) M. Knudsen, *Ann. Phys. Lpz.*, 28, 1909; 75, 1930.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la conductance thermique d'une pile thermoélectrique. Applications.* Note (*) de Mme **Claude Patin** et M. **Henri Patin**, présentée par M. Georges Champetier.

La transmission de la chaleur à travers une pile thermoélectrique est étudiée expérimentalement : dans le dispositif envisagé, cette transmission s'effectue essentiellement par conduction; la conductance thermique mesurée est du même ordre de grandeur que la conductance calculée.

Toute mesure en fluxmétrie thermique dépend de deux parties instrumentales : le fluxmètre proprement dit, ou détecteur et l'exploitation de son signal; en conséquence certaines grandeurs physiques du détecteur doivent être telles qu'elles permettent une utilisation facile du signal.

Nous envisageons le cas de fluxmètres constitués par des thermocouples formant une pile thermoélectrique du même type que celles généralement utilisées en microcalorimétrie (appareil Tian-Calvet). Pour un flux donné, la f. é. m. du fluxmètre dépend de la différence de température entre ses plans limites (donc finalement de sa conductance thermique) et du rendement des thermocouples. Ce sont là les deux paramètres liant la construction du fluxmètre à son signal.

Remarque. — Toutes les thermopiles ou fluxmètres utilisés dans cette étude ont été construits avec les mêmes matériaux disposés toujours dans le même ordre.

Transmission de la chaleur a travers la thermopile. — Cette transmission s'effectue suivant les trois modes classiques :

Pour la convection le seul matériau éventuellement mobile est l'air, or une étude antérieure [1] de la réponse de deux piles thermoélectriques cylindriques entre 760 et 1 Torr a montré une faible augmentation de sensibilité de l'ordre de 0,8 % lorsque la pression de l'air diminue. D'autre part, par construction, l'air baignant l'intérieur du détecteur est isolé de l'extérieur et ne peut circuler qu'en circuit fermé dans un système où le gradient de température est minime. La conductance thermique totale calculée pour une pile cylindrique du type précédent est de 0,312 $W.K^{-1}$ avec 0,009 $W.K^{-1}$ pour l'air interstitiel.

On peut donc assimiler l'air à un milieu immobile ne travaillant qu'en conduction.

Dans le cas du rayonnement, ce transfert par radiation électromagnétique suit la loi de Stéfan-Boltzmann et peut être calculé à partir des données expérimentales [2]. Ainsi pour un fluxmètre plan de 26 cm^2 équipé de 390 couples avec un ΔT entre ses plans limites de 3°C (cas le plus défavorable) à la température ambiante, l'énergie rayonnée est inférieure à 5.10^{-4} W pour des énergies mesurées de 1 W $\pm$ 2.10^{-3} W; tandis que

pour une pile cylindrique microcalorimétrique travaillant à 10^{-4} W, soit ΔT environ $3,2.10^{-4}$ le rapport puissance rayonnée/puissance enregistrée est compris entre $2,3.10^{-3}$ et $5,8.10^{-3}$.

La transmission de la chaleur se fait donc essentiellement par conduction et le paramètre de base sera la conductance. Cette grandeur est liée aux dimensions géométriques et aux propriétés thermiques des matériaux constitutifs.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CONDUCTANCE THERMIQUE. — La mesure directe sur un système cylindrique généralement utilisé dans un microcalorimètre n'est guère commode, nous avons construit des fluxmètres parallélépipédiques en respectant strictement les mêmes matériaux disposés dans le même ordre. La conduction thermique s'effectue par les fils des thermocouples, leurs plaquettes-support, pratiquement peu par l'air, si bien que dans un système cylindrique les matériaux assurant la conduction ne présentent pas une distribution de matière en secteur circulaire (sauf l'air) : les deux types de fluxmètres plan et cylindrique sont ainsi analogues.

Remarque. — A cause des grandes surfaces des deux plans limites entrée et sortie et du petit volume de matière constitué par les fils des thermocouples, le fluxmètre fonctionne pratiquement comme isolant thermique.

Principe de la mesure. — Au préalable est tracé expérimentalement un graphe donnant la f. é. m. de la pile en fonction du ΔT établi entre les faces limites du fluxmètre; à cet effet ce dernier est pris entre deux blocs métalliques parfaitement dressés et maintenus chacun à une température connue.

Pour injecter un flux thermique connu, le fluxmètre est monté entre un bloc-four et un bloc-fuite, ce dernier à température constante, l'ensemble étant soumis aux précautions expérimentales habituelles (anneau de garde, pression constante pour les contacts, ambiance à température constante, etc.) [3].

Si W est l'énergie libérée dans le four, K la conductance, ΔT la différence de température aux bornes du fluxmètre, le transfert thermique à travers le détecteur est $W - P = K\,\Delta T$, P représentant les pertes thermiques. Ces pertes seront toujours identiques à elles-mêmes si la température du four et la température de l'ambiance restent les mêmes; mais alors tel quel le problème est indéterminé puisqu'un seul ΔT aux bornes du fluxmètre est possible pour chaque valeur de P. L'indétermination peut être levée de deux manières :

a. Mesure relative. — Par substitution au fluxmètre de plaquettes isolantes d'épaisseur variable et dont la conductance est déjà connue.

b. Mesure quasi absolue. — Entre four et fluxmètre sont intercalées des plaquettes isolantes de différentes épaisseurs, ce qui revient à réaliser aux

bornes du détecteur des ΔT de différentes valeurs. Le flux thermique qui traverse le fluxmètre est le même que celui qui a traversé la lame isolante. La différence de température entre bloc-four et bloc-fuite est maintenue constante, donc P est constant; dans ces conditions, le nombre d'équations expérimentales étant supérieur au nombre de variables, la conductance du fluxmètre peut être mesurée et la méthode est quasi absolue, le terme P étant finalement éliminé. Il est possible accessoirement d'étudier la conductance des différentes plaquettes isolantes et de mesurer les résistances thermiques équivalentes aux contacts.

RÉSULTATS. — L'ensemble des mesures expérimentales fournit deux séries de résultats, l'une portant sur les plaquettes isolantes, l'autre sur le fluxmètre.

1° *Plaquettes isolantes.* — Nous avons travaillé avec des plaquettes de différents isolants thermiques; des plaquettes du même matériau mais d'épaisseurs différentes ont été usinées strictement dans les mêmes conditions à partir d'un même bloc de matière première et dressées à mieux que 2.10^{-2} mm; pour un montage expérimental bien défini, les résistances de contact sont identiques pour chaque matériau, si bien que la résistance thermique globale d'une plaquette est la somme de deux termes, un terme dû à son épaisseur, donc variable d'une plaquette à l'autre, un terme dû à la résistance de contact et indépendant de l'épaisseur.

Le tableau suivant donne un exemple de ces résultats pour un usinage bien défini.

« Téflon » = différence de température entre bloc-four et bloc-fuite 7°C.

	Résistance thermique ($W^{-1}.K$)			
	mesurée.			
Épaisseur (mm.)	totale.	due aux contacts.	propre de la plaque.	calculée.
1,85	6,85	4,00	2,85	2,91
5,76	12,20	4,00	8,20	9,10

Valeurs mesurées et valeurs calculées sont en bon accord.

2° *Fluxmètre.* — *Valeur calculée :* Pour un fluxmètre parallélépipédique, analogique de la pile microcalorimétrique, comportant 390 couples chromel-constantan et ayant pour surface 26 cm², la conductance calculée vaut en watt par degré 0,085 pour les thermocouples, 0,005 pour les supports des thermocouples, 0,003 pour l'air interstitiel, soit au total 0,093. Quant à la résistance thermique des plaques frontales (entrée et sortie), elle ne représente que 1,3 ‰ par rapport à la résistance thermique des fils et est donc négligeable. Remarquons la valeur de 3 % pour la conductance de l'air interstitiel.

Valeurs expérimentales : Les mesures relatives, par substitution utilisant une lame étalon, donnent 0,130 $W.K^{-1}$, mais les mesures quasi

absolues qui permettent de tenir compte des contacts fournissent les valeurs de 0,091 ou 0,099 $W.K^{-1}$ suivant que le « téflon » ou le « plexiglas » sont utilisés pour obtenir des ΔT différents. La conductance mesurée de la thermopile a donc pratiquement la même valeur que la conductance calculée à partir de la géométrie et des propriétés thermiques de tous les matériaux constitutifs; ceci est d'une grande importance technologique pour le calcul d'une thermopile avant sa construction.

CONSÉQUENCE. — Pour un flux thermique fixé, la conductance de la thermopile impose un ΔT bien déterminé entre soudures chaudes et soudures froides, d'où le signal; puisque la conductance, autrement dit le ΔT, est connue, l'étude expérimentale de la grandeur du signal donne le rendement moyen du dispositif thermoélectrique : ce rendement est voisin de 70 % pour les thermopiles cylindriques de la série étudiée.

CONCLUSION. — En dehors des applications technologiques résultant du dispositif expérimental (mesure d'un flux sortant d'une paroi, mesure de la conductivité thermique d'isolants ou semi-isolants, détermination de la grandeur de la résistance thermique équivalente à une résistance de contact) la détermination expérimentale de la conductance thermique de piles thermoélectriques nous a précisé la part de chaque matériau constitutif. La connaissance de cette conductance est essentielle pour établir tout projet de machine à mesurer les flux thermiques car elle nous permet d'adapter la construction du détecteur (seuil minimal de détection, sensibilité, différence de température maximale admissible dans la pile, etc.) à des plages de flux fixées au préalable.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) G. ILGRANDE, *Thèse de spécialité, Chimie physique*, Marseille, 1969.
(2) C. PATIN, *Thèse de spécialité, Chimie physique*, Marseille, 1970.
(3) R. PESCATORE, *D. E. S. Sciences physiques*, Marseille, 1968.

(*U. E. R. de Chimie,*
Service de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
Centre de Saint-Jérôme;
F, 13-*Marseille*, 13e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Vérification expérimentale de la méthode dite « K » pour déterminer les isothermes d'adsorption de gaz.* Note (*) de MM. **Eugène Papirer, Jean-Baptiste Donnet** et **Paul Badie**, présentée par M. Maurice Letort.

La méthode dite « méthode K » proposée (1968) pour déterminer les isothermes d'adsorption de gaz sur des solides, est vérifiée expérimentalement pour une substance non poreuse. De plus, il semble qu'elle permettrait d'accéder au mécanisme du phénomène d'adsorption en première couche.

Donnet et coll. ont établi [(1), (2)] que l'hélium s'adsorbe sur les substances poreuses et que la pression, à laquelle l'adsorption se produit, dépend des dimensions des pores. Lespinasse [(3), (4)] a proposé en analysant ces résultats expérimentaux une nouvelle méthode de détermination des isothermes d'adsorption d'un gaz. Cette méthode est basée sur la détermination de la pente à l'isotherme de compressibilité du gaz en présence de l'échantillon adsorbant. La valeur de cette pente est reliée à la quantité de gaz adsorbé par l'équation

$$K = \frac{1 + \frac{RT}{V_0 - V_E}\frac{n_a}{P}}{1 + \frac{RT}{V_0 - V_E}\frac{dn_a}{dp}},$$

où V_0 représente le volume mort de l'appareil, V_E le volume de l'échantillon et n_a la quantité adsorbée.

Expérimentalement on détermine K en effectuant une légère variation de volume autour du volume V_0 de l'enceinte de mesure.

Nous nous proposons de vérifier l'équation précédente en déterminant, d'une part les valeurs de K à différentes pressions P (c'est-à-dire pour différentes quantités de gaz introduites dans V_0) et, d'autre part, en calculant K à partir de l'isotherme d'adsorption.

Le gaz utilisé est l'hélium, la température est de 20°C et l'échantillon adsorbant est constitué par du graphon (noir de carbone graphité à 2 700°C).

En se plaçant dans un système cohérent d'unités, on obtient les résultats suivants :

TABLEAU.

P (Torr).	K calculé à partir de l'isotherme d'absorption.	K mesuré directement.
98,09	$8,36.10^{-3}$	$10,40.10^{-3}$
184,27	8,30 »	9,10 »
269,61	8,32 »	8,70 »
356,90	8,33 »	8,40 »
424,40	8,34 »	8,30 »
492,01	8,37 »	8,40 »
564,24	8,42 »	8,10 »

Ce tableau montre que la concordance entre les valeurs de K calculées et mesurées directement est d'autant meilleure que la pression à laquelle les mesures sont effectuées est plus élevée; en d'autres termes, lorsque l'isotherme d'adsorption elle-même est mieux définie.

Nous avons essayé de vérifier la méthode K sur un produit poreux (le noir « Sphéron 6 ») en employant de l'azote afin de déterminer avec une précision accrue l'isotherme d'adsorption. Les équilibres d'adsorption sont lents à s'établir. Des valeurs négatives de K ont été observées. Ce phénomène n'est jamais apparu lors des études antérieures de l'adsorption de l'hélium sur les substances solides.

Nous pensons qu'il traduit les premières étapes de l'adsorption d'un gaz sur une surface qui est certainement hétérogène d'un point de vue énergétique. En effet, les quantités adsorbées ne suffisent pas pour recouvrir la surface d'une monocouche. En définitive, la méthode K devrait non seulement permettre le tracé des isothermes d'adsorption des produits solides à faible surface mais encore donner des indications sur le mécanisme même de l'adsorption en première couche.

(*) Séance du 5 octobre 1970.

(1) J.-B. Donnet, P. Couderc et E. Papirer, *Eighth Biennial Conferenee on Carbon*, Buffalo, 19-23 juin 1967.

(2) J.-B. Donnet, P. Couderc et E. Papirer, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1656.

(3) B. Lespinasse, M. Otterbein, E. Brousse, J.-B. Donnet, P. Couderc et E. Papirer, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1441; *J. Chim. Phys.*, 66, n° 5, 1969, p. 909.

(4) B. Lespinasse, *J. Chim. Phys.*, 65, n° 10, 1968, p. 1772.

(Centre de Recherches sur la Physicochimie des Surfaces solides, 24, avenue du Président-Kennedy, 68-Mulhouse, Haut-Rhin.)

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Étude de la réactivité d'un gaz avec des monocristaux organiques dopés* (1). Note (*) de MM. **Roger Lamartine** et **Robert Perrin**, présentée par M. Georges Champetier.

La réactivité de monocristaux de différents phénols contenant des traces d'acide sulfurique, vis-à-vis de l'isobutène gazeux est déterminée. La réaction d'alcoylation correspondante est une réaction gaz-solide; elle conduit à une tertiobutylation du phénol de départ. Cette réaction se produit au niveau des défauts de croissance ou des défauts créés artificiellement et plus faiblement sur les sommets et les arêtes. Les faces sans défauts apparaissent comme non réactives. Deux tertiobutylthymols sont ainsi obtenus.

L'étude de la réactivité de l'état solide organique présente un certain intérêt puisque les réactions correspondantes ne peuvent avoir lieu que par rupture ou formation de liaisons covalentes alors que les réactions de l'état solide minéral sont contrôlées par les phénomènes de diffusion d'atomes ou de petits ions (2). Le fait d'employer des monocristaux conduit de plus à déterminer les zones réactives de ceux-ci et éventuellement à trouver des différences de réactivité suivant les directions cristallographiques envisagées.

La réaction à l'état solide que nous avons étudiée est celle correspondant à l'action de l'isobutène gazeux sur un monocristal d'un phénol contenant des traces d'acide sulfurique. La production de monocristaux dopés à l'acide sulfurique pouvait être réalisée par « zone leveling », méthode qui présente l'avantage de conduire à une égale répartition de l'impureté dans le cristal. Nous avons cependant préféré opérer à partir de bains fondus ou de solutions, afin de faire apparaître les faces, arêtes et sommets des cristaux.

Les monocristaux de méthyl-3 isopropyl-6 phénol ou thymol ordinaire ont été obtenus dans une boîte à gants à partir d'un bain fondu de ce phénol contenant 2 % d'acide sulfurique. Pour l'orthophénylphénol et le méthyl-3 isopropyl-4 phénol, nous avons opéré à partir de solutions de ces substances, respectivement dans l'éther de pétrole et l'éther éthylique. On doit noter que le phénomène de cristallisation ne conduit pas à des cristaux exempts d'acide sulfurique comme le montrent les dosages effectués. De plus, les cristaux obtenus, réduits en fine poudre, réagissent avec l'isobutène, ce qui est une preuve complémentaire de la présence du catalyseur. Parmi les monocristaux retenus pour subir l'action de l'isobutène, certains présentent des fissures. Ces monocristaux sont placés dans une cellule en verre, à la température de 25°C, sous vide puis sous une pression d'isobutène de 760 mm de mercure. Dans ces conditions, on constate que :

— Les défauts tels que les fissures constituent des zones particulièrement réactives; en même temps que l'isobutène est absorbé, ces fissures se creusent et dans certains cas conduisent à une rupture du cristal suivant la direction du défaut.

— Particulièrement dans le cas du thymol, les sommets et les arêtes s'arrondissent : en quelques minutes, la géométrie du cristal est détruite.

— Les faces sans défauts ne sont pas réactives.

— La création de défauts artificiels sur ces faces, en les rayant avec une lame de rasoir par exemple, permet la réaction, confirmant ainsi la présence de catalyseur. Cependant le faible taux de transformation déterminé ne permet pas de trouver de différences appréciables de réactivité entre plusieurs faces. Des faits ainsi observés, on peut conclure que la réaction tend bien à se produire où la liberté de mouvement des molécules est la plus grande, l'énergie de déformation étant alors réduite au minimum. G. Adler énonce un résultat analogue dans le cas de réactions provoquées par des radiations agissant sur des amides cristallisés ([3]). Il note en particulier que la diffusion la plus importante se fait suivant les défauts, ce que nous avons aussi constaté. Le fait que les faces sans défauts ne soient pas réactives et qu'elles le deviennent par création de défauts artificiels peut suggérer que les forces intermoléculaires assurant la cohésion du cristal jouent aussi un rôle dans la détermination de la réactivité.

La réaction envisagée est bien une réaction gaz-solide. Il faut noter en effet que dans le cas du méthyl-3 isopropyl-4 phénol en particulier, la température de la réaction, 25°C, est inférieure de 86° à celle correspondant au point de fusion de ce produit, 111°C.

Le prélèvement d'échantillons localisés sur le cristal par dissolution dans l'éther éthylique avec une microseringue, l'analyse chromatographique de ces échantillons et la séparation en chromatographie préparative des composants nous ont permis, outre la détermination de la réactivité, l'obtention de deux tertiobutylthymols que nous avons caractérisés. A côté de ces phénols se formaient aussi, et en faible quantité, des éthers phénoliques. Dans le cas de l'orthophénylphénol, la réaction n'était pas sélective.

Partie expérimentale. — Les deux tertiobutylthymols obtenus ont été caractérisés par leur point de fusion, leur analyse centésimale, leur spectre de résonance magnétique nucléaire et leur chromatogramme.

Méthyl-3 isopropyl-6 tertiobutyl-4 phénol.

Point de fusion : 76-77°C.

Analyse : calculé %, C 81,55; H 10,67; trouvé %, C 81,33; H 10,66.

R.M.N. : Effectué avec l'appareil « Varian A 60 », T. M. S., spectre caractéristique avec les déplacements suivants :

$1,23.10^{-6}$: 6 protons des méthyles du groupe isopropyle (2 signaux),
$1,38.10^{-6}$: 9 protons des méthyles du groupe tertiobutyle,
$2,42.10^{-6}$: 3 protons du groupe méthyle,
$3,30.10^{-6}$: 1 proton du groupe isopropyle (7 signaux),
$7,10.10^{-6}$: 1 proton du groupe OH,
6,71 et $7,30.10^{-6}$: 2 protons aromatiques.

Chromatographie : Le chromatogramme du produit permet de lui attribuer un temps de rétention très supérieur à celui du méthyl-3 isopropyl-6 phénol, ce qui conduit à placer le groupe tertiobutyle en para de l'OH phénolique; dans ce cas, en effet, le produit préparé a une masse moléculaire plus grande que la molécule de départ et l'encombrement stérique du groupe OH n'est pas modifié, ce qui correspond bien à un temps de rétention plus élevé.

Méthyl-3 isopropyl-4 tertiobutyl-6 phénol.

Point de fusion : 113-114°C.

Analyse : calculé %, C 81,55; H 10,67; trouvé %, C 81,62; H 10,66.

R.M.N. : Spectre caractéristique avec les déplacements suivants :

$1,18.10^{-6}$: 6 protons des méthyles du groupe isopropyle (2 signaux),
$1,41.10^{-6}$: 9 protons des méthyles du groupe tertiobutyle,
$2,21.10^{-6}$: 3 protons du groupe méthyle,
$3,10.10^{-6}$: 1 proton du groupe isopropyle (7 signaux),
$6,38.10^{-6}$: 1 proton du groupe OH,
6,72 et $7,23.10^{-6}$: 2 protons aromatiques.

Le déplacement vers les champs forts du signal du proton phénolique est en accord avec l'encombrement du groupe OH dû au groupe tertiobutyle. On remarque aussi qu'au proton aromatique situé en méta de l'OH phénolique correspond bien le même déplacement chimique pour les deux substances étudiées; ce proton est en effet compris, dans les deux cas, entre un groupe isopropyle et un groupe tertiobutyle.

Chromatographie : Le chromatogramme de la substance permet de lui attribuer un temps de rétention légèrement plus faible que celui du méthyl-3 isopropyl-4 phénol. Ce fait permet de conclure à la présence du groupe tertiobutyle en ortho de l'OH phénolique. En effet, dans le cas de la colonne polaire utilisée, l'influence sur le temps de rétention de la variation de l'encombrement stérique du groupe OH compense approximativement l'influence de la variation de masse moléculaire.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat d'État que prépare M. Roger Lamartine.

(2) H. MORAWETZ, *Science*, 152, 1966, p. 705.

(3) G. ADLER, *Acta Crystallographica*, A, 25, S 3, 1969, p. 225.

(*Faculté des Sciences de Lyon,*
Groupe de Recherches sur les Phénols,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Élaboration de films minces de carbure de Hägg et de cémentite par dépôt d'évaporation thermique de fer sur un support très mince de carbone et recuit de diffusion entre* 300 *et* 800°C. Note (*) de M. **Bernard Schmitt**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le dépôt par évaporation thermique de fer sur un film mince de carbone recueilli sur une grille porte-objet de microscope électronique donne, après recuit entre 350 et 400°C du carbure de Hägg et, par recuit au-delà de 400°C, de la cémentite. Dans les deux cas la carburation est complète si la durée du recuit est suffisante. L'addition de silicium élève les températures de formation de ces deux carbures.

La méthode de synthèse généralement utilisée pour préparer la cémentite Fe_3C, consiste à faire agir un gaz carburant (CO, $CO + H_2$, ou CH_4, etc.) sur du fer réduit ou sur un oxyde de fer à des températures comprises entre 500 et 650°C [(1) à (7)]. Trillat et Oketani (8) ont appliqué cette méthode pour former des films minces directement observables au microscope électronique.

Notre méthode consiste à disposer un film de carbone d'environ 100 Å d'épaisseur, obtenu par évaporation thermique sous vide, sur une grille porte-objet de microscopie électronique. L'ensemble est placé dans un évaporateur « Edwards » type 19 E 6. Après une courte période de dégazage, nous évaporons du fer pur, puis nous effectuons un traitement de diffusion dans l'enceinte même de l'évaporateur. L'épaisseur des films de carbone et de fer est difficile à régler. Nous les choisissons cependant de façon à obtenir, après diffusion complète, un excès de carbone par rapport à la composition stoechiométrique des carbures. Ce carbone en excès se traduit par un halo de diffusion que l'on observe sur les enregistrements microdensitométriques (*fig.* 1 *a* et *b*).

L'observation des films minces ainsi obtenus dans notre microscope électronique « Philips » EM 200 nous a permis de suivre leur homogénéisation.

Le carbure de Hägg (*pl.* I, *fig.* 4 et 5) apparaît dès 350°C. La ferrite disparaît entièrement dès l'instant que le maintien a une durée suffisante, de l'ordre de 4 h.

La cémentite (*pl.* I, *fig.* 2 et 3) se forme aux températures supérieures à 400°C. La ferrite coexiste avec la cémentite (*pl.* II, *fig.* 6 et 7) pour des maintiens de durée insuffisante.

En microdiffraction (plage utile de 100 μ^2 environ) les anneaux de Debye-Scherrer sont très ponctués. En macrodiffraction ils sont parfaitement continus. Les micrographies (*pl.* I, *fig.* 2 et 4) montrent que le grain du carbure de Hagg est plus fin que celui de la cémentite. Le grain de la cémentite est d'ailleurs d'autant plus gros que la température de recuit est

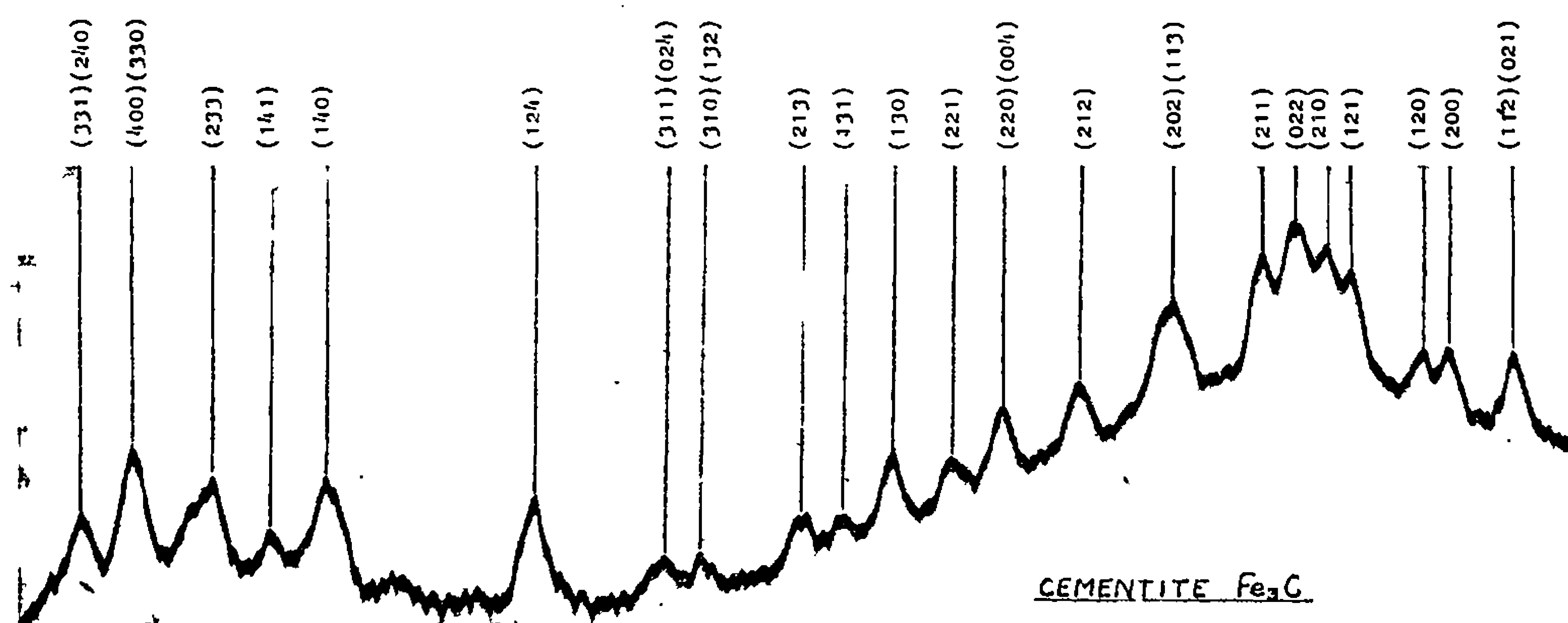


Fig. 1 *a*.

a : Enregistrement microdensitométrique du cliché de diffraction de la cémentite.

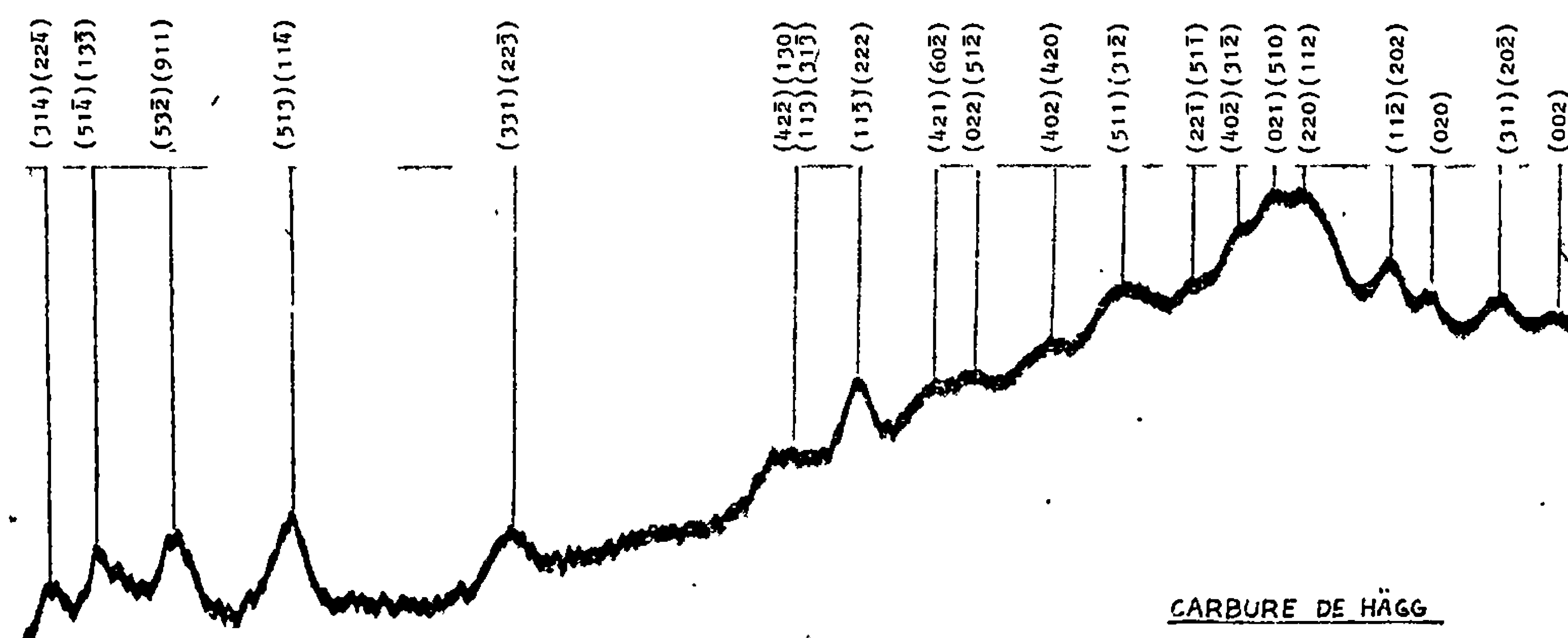


Fig. 1 *b*.

b : Enregistrement microdensitométrique du cliché de diffraction du carbure de Hägg. L'accroissement du fond continu dans la partie droite des enregistrements correspond au halo de diffusion du carbone.

plus élevée. Naturellement, à haute température, la durée du recuit peut être très courte.

En aucun cas, nous n'observons de texture d'orientation. Ces films minces de cémentite ou de carbure de Hägg donnent au diffractographe électronique un cliché d'anneaux Debye-Scherrer fins et continus dont les

enregistrements microdensitométriques de la figure 1 donnent l'interprétation. Nous obtenons ainsi, pour la cémentite, les valeurs

$$a = 4,520 \text{ Å} \pm 0,005, \quad b = 5,090 \text{ Å} \pm 0,005, \quad c = 6,744 \text{ Å} \pm 0,005,$$

en parfait accord avec celles de Fasiska et Jeffrey ([9]). Les réflexions interdites $(0kl)$ telles que k soit impair et $(h0l)$ telles que $h+l$ soit impair, apparaissent très faibles aussi bien sur les clichés de micro que de macrodiffraction par suite du phénomène de double diffraction.

Un examen plus attentif des micrographies montre des imperfections cristallines telles que des dislocations dans un joint de flexion et un joint

Explication des Planches.

Planche I.

Fig. 2. — Micrographie électronique d'un film mince de cémentite obtenu par recuit de 1 h 30 mn à 564°C. Les stries traversant certains grains sont des fautes d'empilement.

Fig. 3. — Cliché de microdiffraction de cémentite, correspondant à la micrographie de la figure 2. La taille du grain explique l'aspect ponctué des anneaux de Debye-Scherrer.

Fig. 4. — Micrographie électronique d'un film mince de carbure de Hägg obtenu par recuit de 4 h à 380°C.

Fig. 5. — Cliché de microdiffraction du carbure de Hägg, correspondant à la micrographie de la figure 4. Le grain étant relativement fin, les anneaux de Debye-Scherrer sont presque continus.

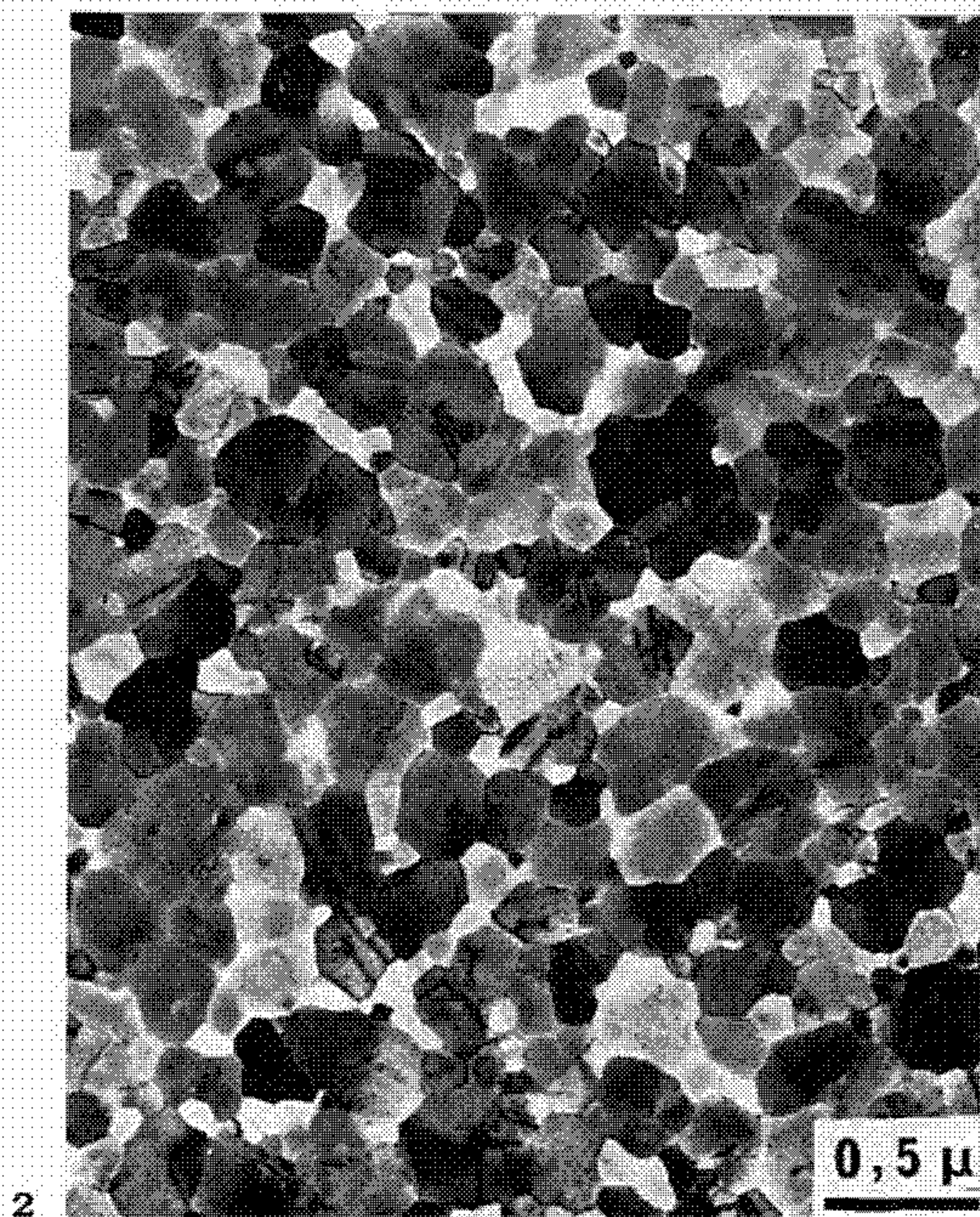
Planche II.

Fig. 6. — Micrographie électronique d'un film mince de ferrite et de cémentite obtenu par recuit de 2 h 30 mn à 420°C. La cémentite, en gros grains, apparaît dans une matrice de grains fins de ferrite.

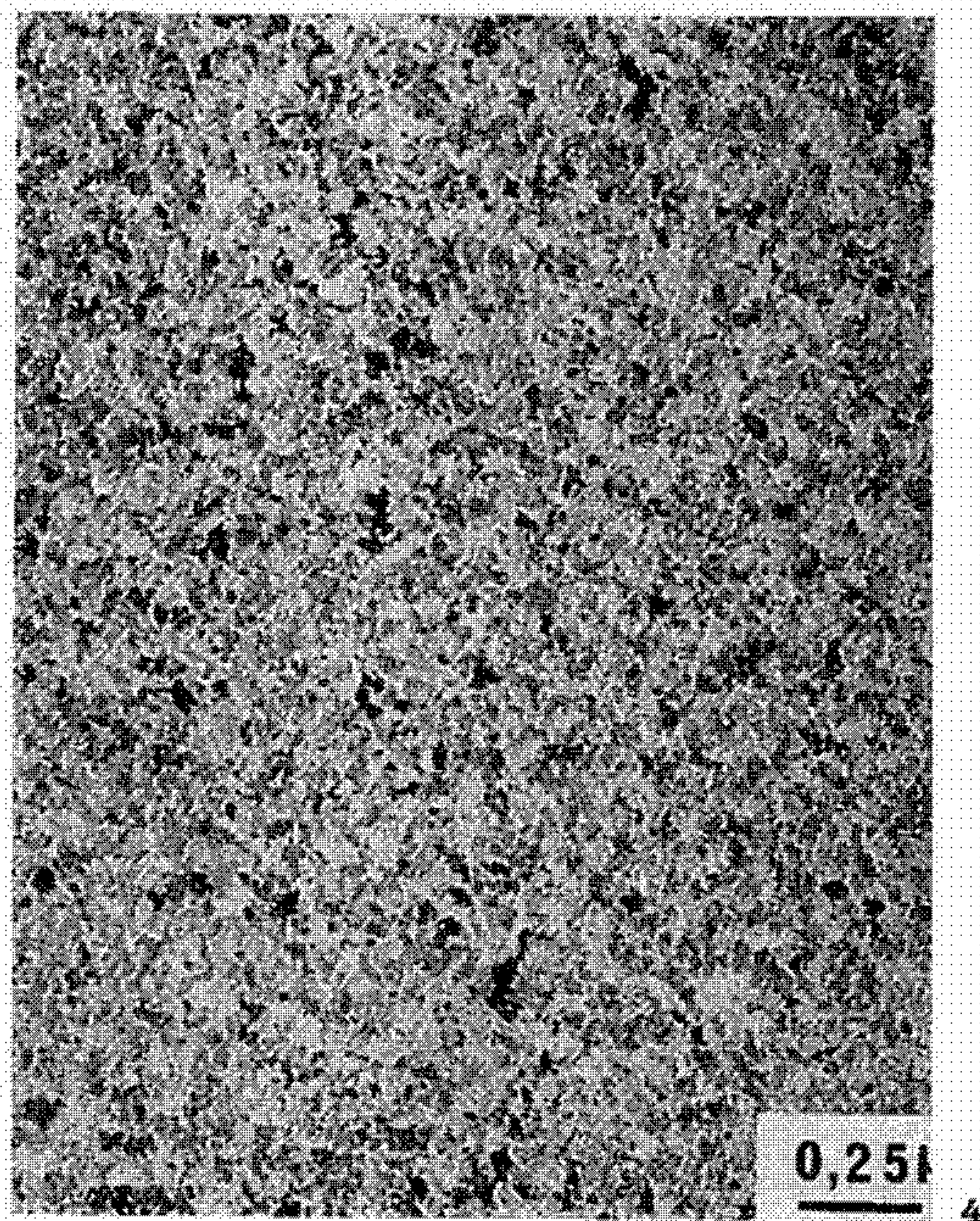
Fig. 7. — Cliché de microdiffraction de ferrite et de cémentite, correspondant à la micrographie de la figure 6.

Fig. 8. — Micrographie électronique d'un film mince de cémentite obtenu par recuit de 15 mn à 800°C. Les flèches indiquent un alignement de dislocations dans un joint de flexion.

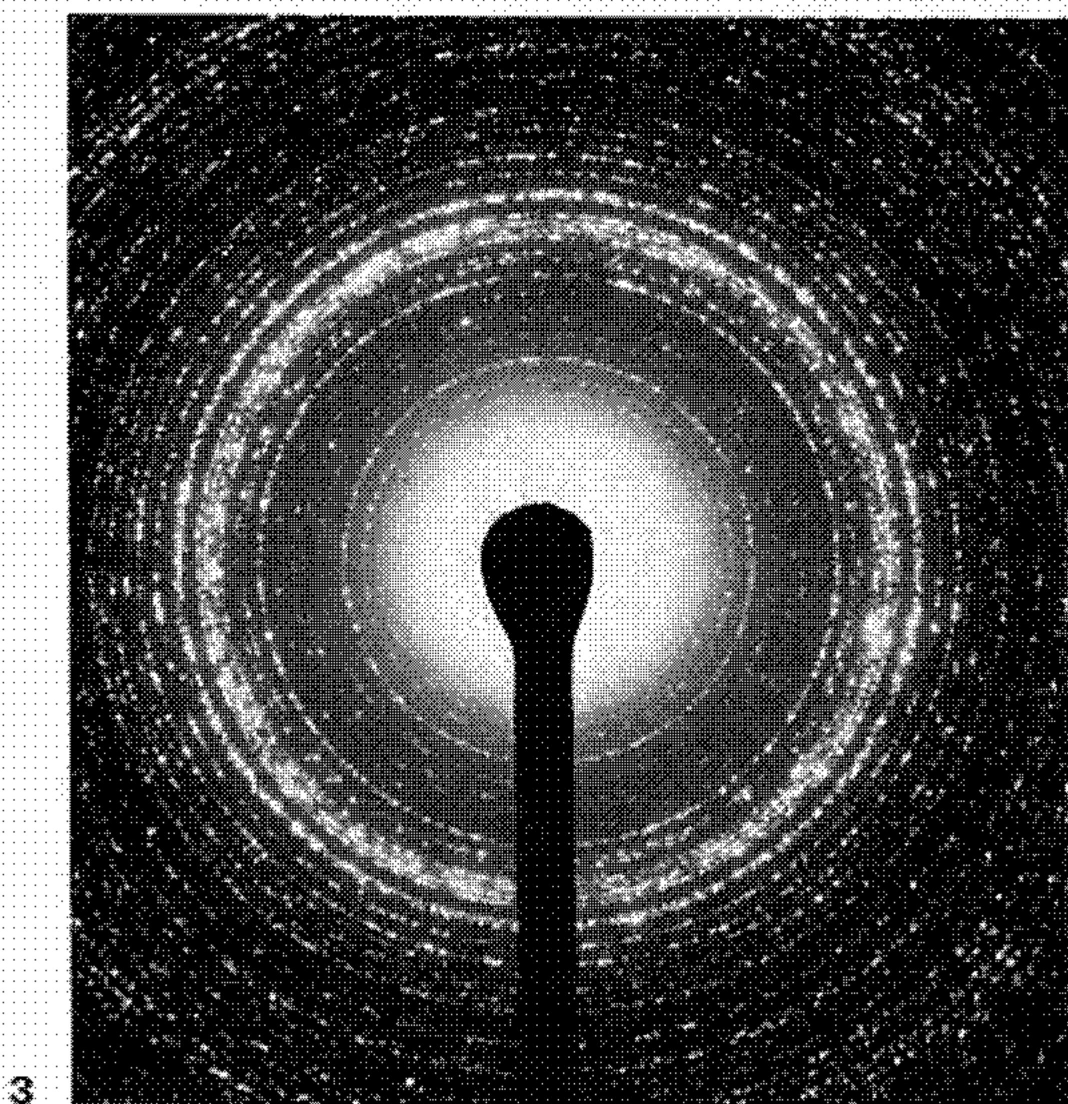
Fig. 9. — Micrographie électronique d'un film mince de cémentite obtenu par recuit de 30 mn à 790°C. Les flèches montrent une faute d'empilement.



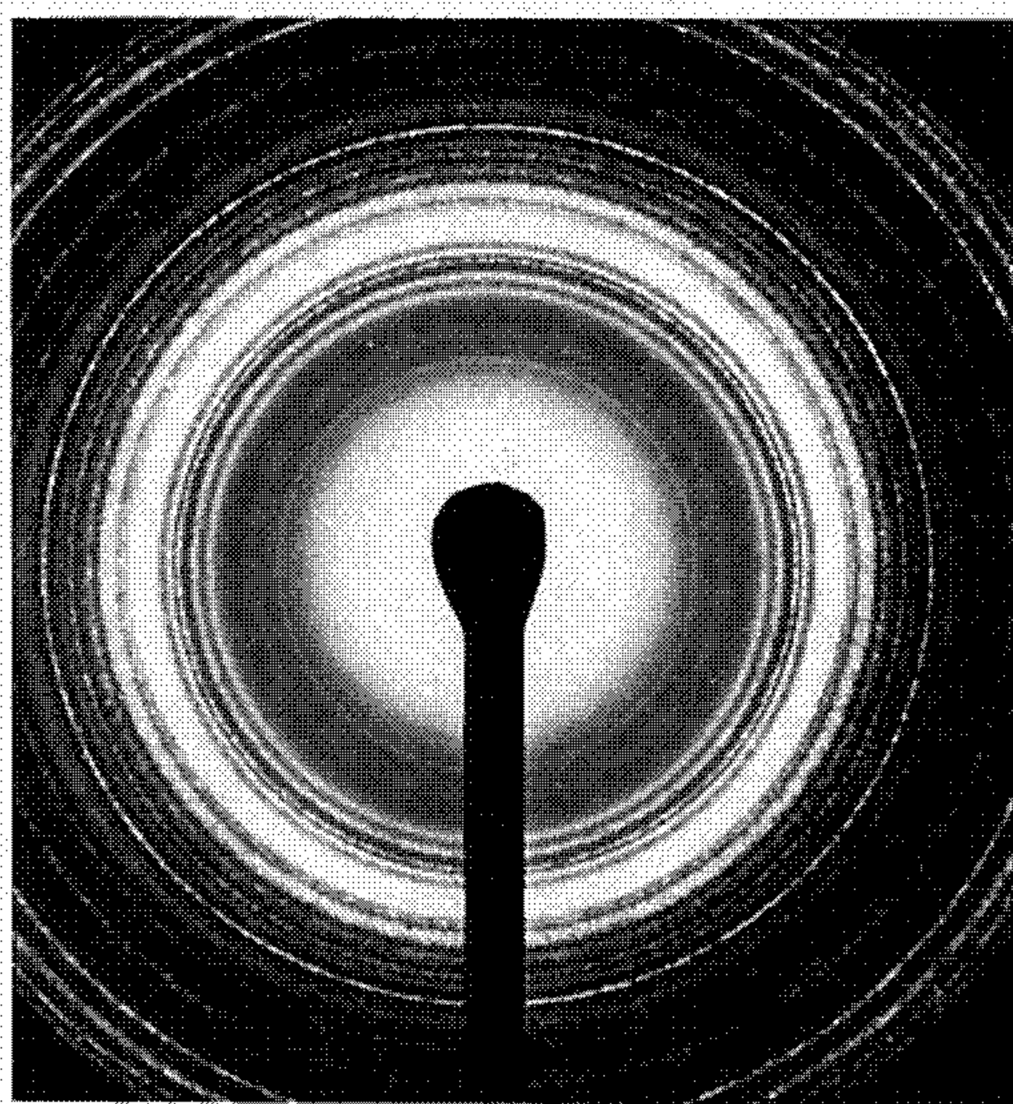
2



4

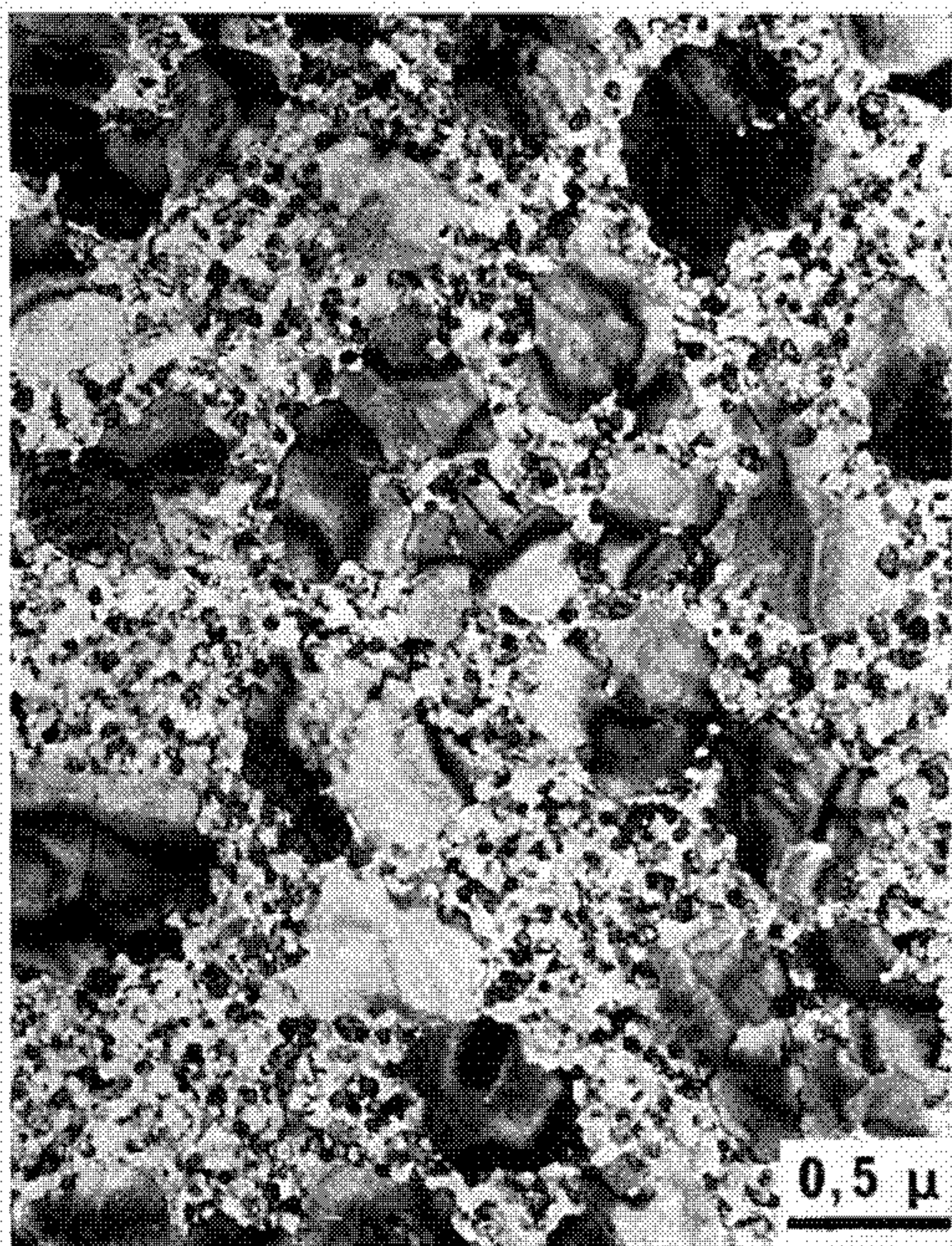


3

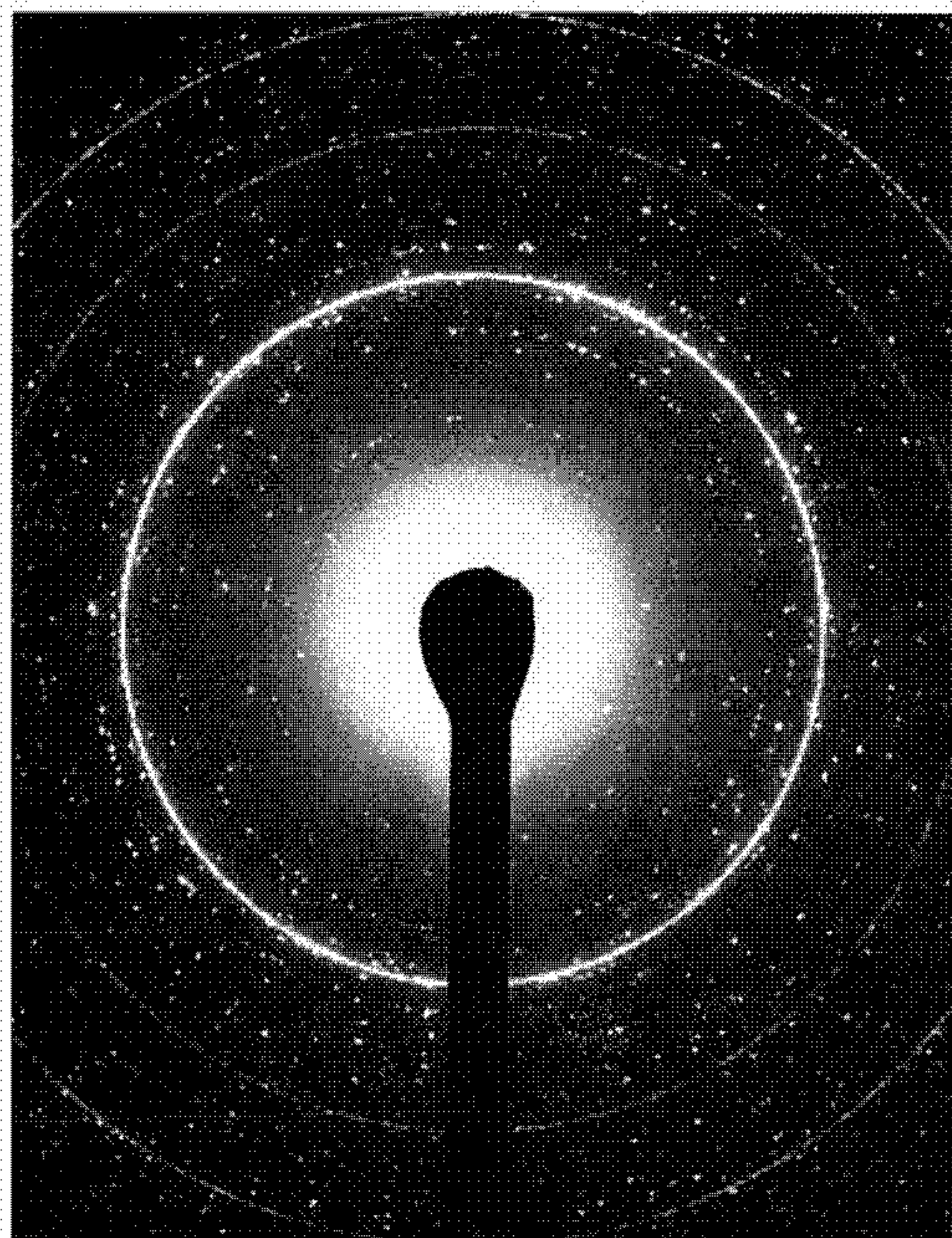


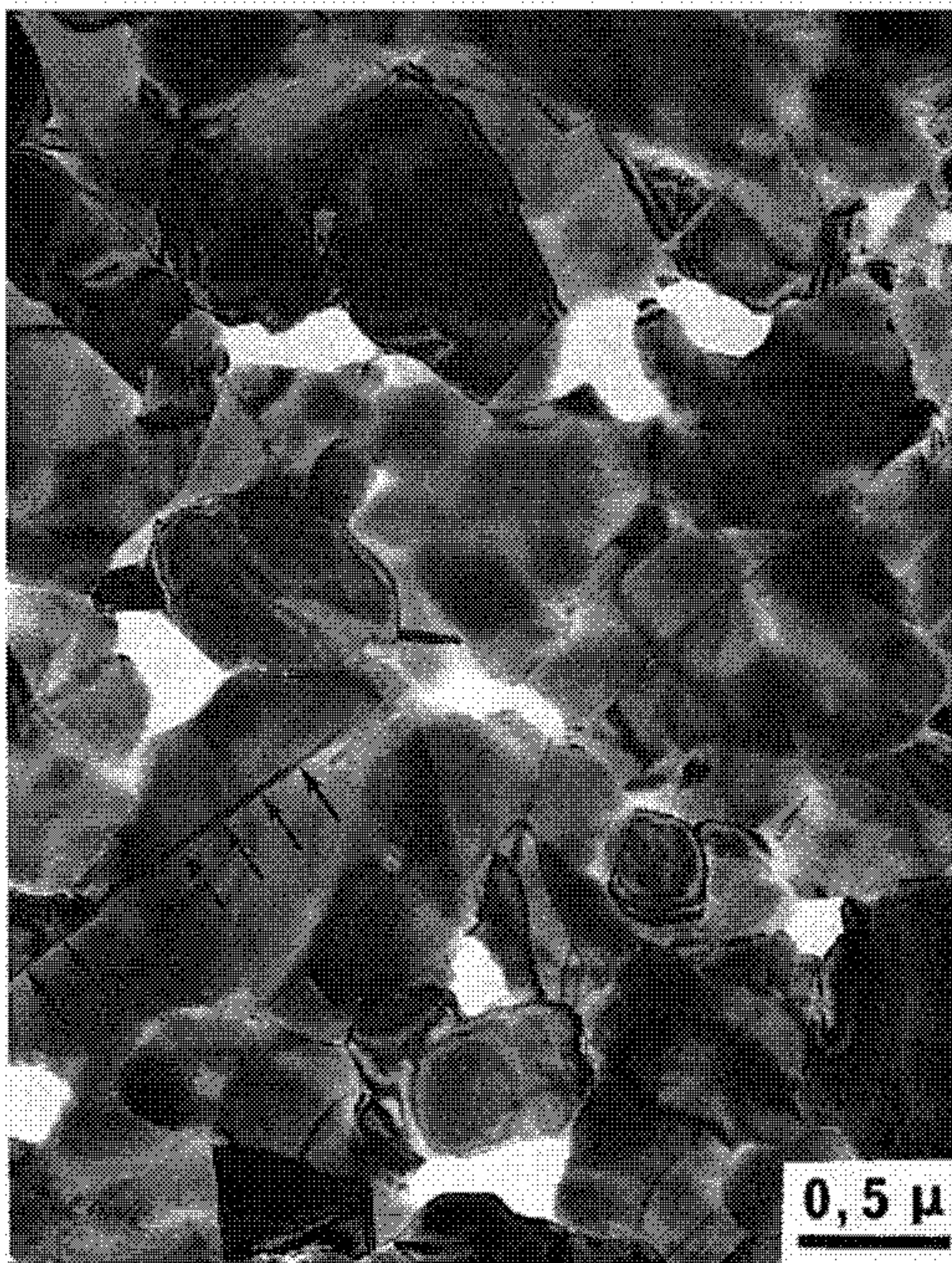
5

PLANCHE II.









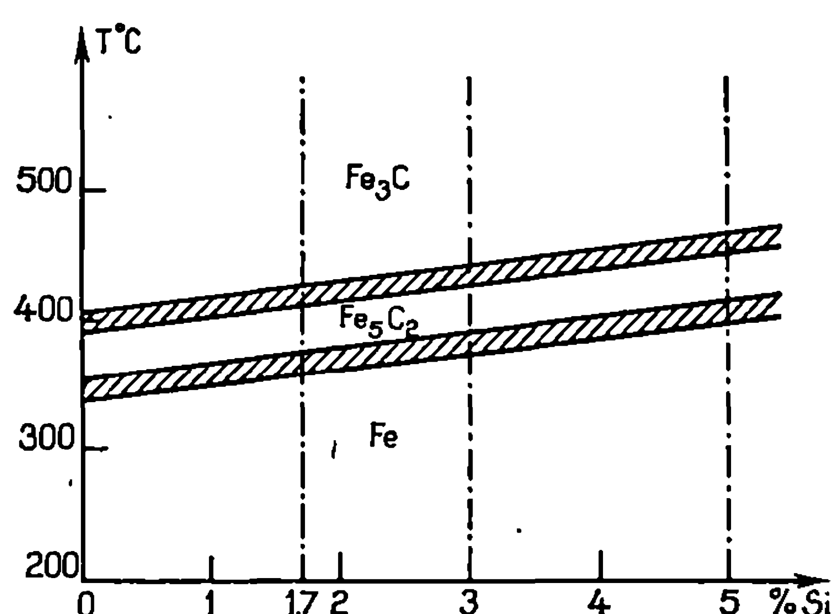


Fig. 10.

Variations des températures de formation de la cémentite et du carbure de Hägg en fonction de la teneur en silicium.
Lorsque la durée du recuit est insuffisante la ferrite coexiste avec l'un ou l'autre des carbures.

de macle (*pl.* II, *fig.* 8) ainsi que des fautes d'empilement dans les grains de cémentite (*pl.* I, *fig.* 2, 8 et 9).

La présence de silicium dans les films (*fig.* 10) élève les températures de formation du carbure de Hägg et de la cémentite.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) LIPSON et PETCH, *J. I. S. I.*, 142, 1940, p. 95 et 144, 1941, p. 309.
(2) BERNIER et MICHEL, *Rev. Met.*, 46, 1949, p. 819.
(3) DRAIN et MICHEL, *Rev. Met.*, 49, 1952, p. 585.
(4) BRIDELLE et MICHEL, *Rev. Met.*, 50, 1953, p. 410 et 51, 1954, p. 278; *Comptes rendus* 239, 1954, p. 274.
(5) FRUCHART, *Ann. Chim.*, 13, n° 4, 1959, p. 1247.
(6) OSDOIT, *Thèse*, Lille, 1959.
(7) STUCKENS, *Thèse*, Paris, 1963.
(8) TRILLAT et OKETANI, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2203; *Métaux Corrosion*, 26, 1950, p. 263; *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 469; *Rev. Met.*, 47, 1950, p. 637.
(9) FASISKA et JEFFREY, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 463.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C. N. R. S. sous le n°* 26, *Groupe de Métallurgie physique, ENSMIM, parc de Saurupt,* 54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Corrosion intergranulaire de l'aluminium pur dans l'eau : cas des joints de flexion symétriques autour de* ⟨001⟩ *et* ⟨011⟩. Note (*) de MM. **Jean-Yves Boos** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

En soumettant à la corrosion par l'eau chaude des bicristaux orientés d'aluminium, nous avons étudié la pénétration de l'attaque intergranulaire dans des joints symétriques de flexion autour de ⟨001⟩ et ⟨011⟩. Les résultats obtenus pour différentes valeurs de la désorientation montrent que certains joints de macle présentent à la corrosion intergranulaire une résistance particulière : ce sont les macles {111} et {113}.

Dans le cadre d'une étude de la corrosion intergranulaire de l'aluminium pur dans l'eau chaude, nous avons examiné systématiquement une série de joints de flexion, symétriques, entre deux cristaux désorientés d'un angle θ autour de ⟨001⟩. Sur la figure 1 sont portées, en fonction de l'angle θ, les profondeurs des sillons intergranulaires apparus après un maintien de 10 h dans de l'eau à 150°C. Les points obtenus, dont chacun est la moyenne de quatre mesures, se placent sur trois courbes (*a*), (*b*) et (*c*) : elles correspondent respectivement aux pénétrations du sillon d'alumine dans la direction de l'axe de flexion ⟨001⟩, et dans les deux sens de la direction normale. L'examen de ces courbes permet d'énoncer les trois remarques suivantes :

1° Le phénomène d'anisotropie du joint en fonction du sens de progression de l'attaque intergranulaire, décrit dans une Note précédente ([1]), existe pour toutes les valeurs de la désorientation.

2° La corrosion intergranulaire dans la direction de l'axe de flexion est une fonction de θ, très rapidement variable au voisinage de $\theta = 0$, et plus lentement variable au voisinage de $\theta = 90°$. Puisqu'il s'agit dans les deux cas de joints de faible désorientation, on peut en déduire que les dislocations dont ils sont constitués ont des propriétés très différentes.

3° Les joints de macle {012} et {013}, qui correspondent aux désorientations respectives de 53°08′ et 36°52′, et qui présentent dans certains cas des propriétés très particulières ([2]), ne manifestent pas, vis-à-vis de la corrosion, une résistance remarquable.

Pour savoir s'il existe néanmoins des joints de macle ayant un comportement différent, nous avons effectué une étude analogue pour une série de joints de flexion, symétriques, entre deux cristaux désorientés d'un angle θ autour de ⟨011⟩. Nous n'avons mesuré la pénétration de l'attaque intergranulaire que dans la direction normale à l'axe de flexion. Les résul-

tats obtenus après un maintien de 48 h dans l'eau à 150°C sont portés sur la courbe de la figure 2. Son examen permet de faire trois remarques.

1° Les joints de flexion autour de ⟨011⟩ sont moins sensibles à la corrosion intergranulaire que les joints de flexion autour de ⟨001⟩.

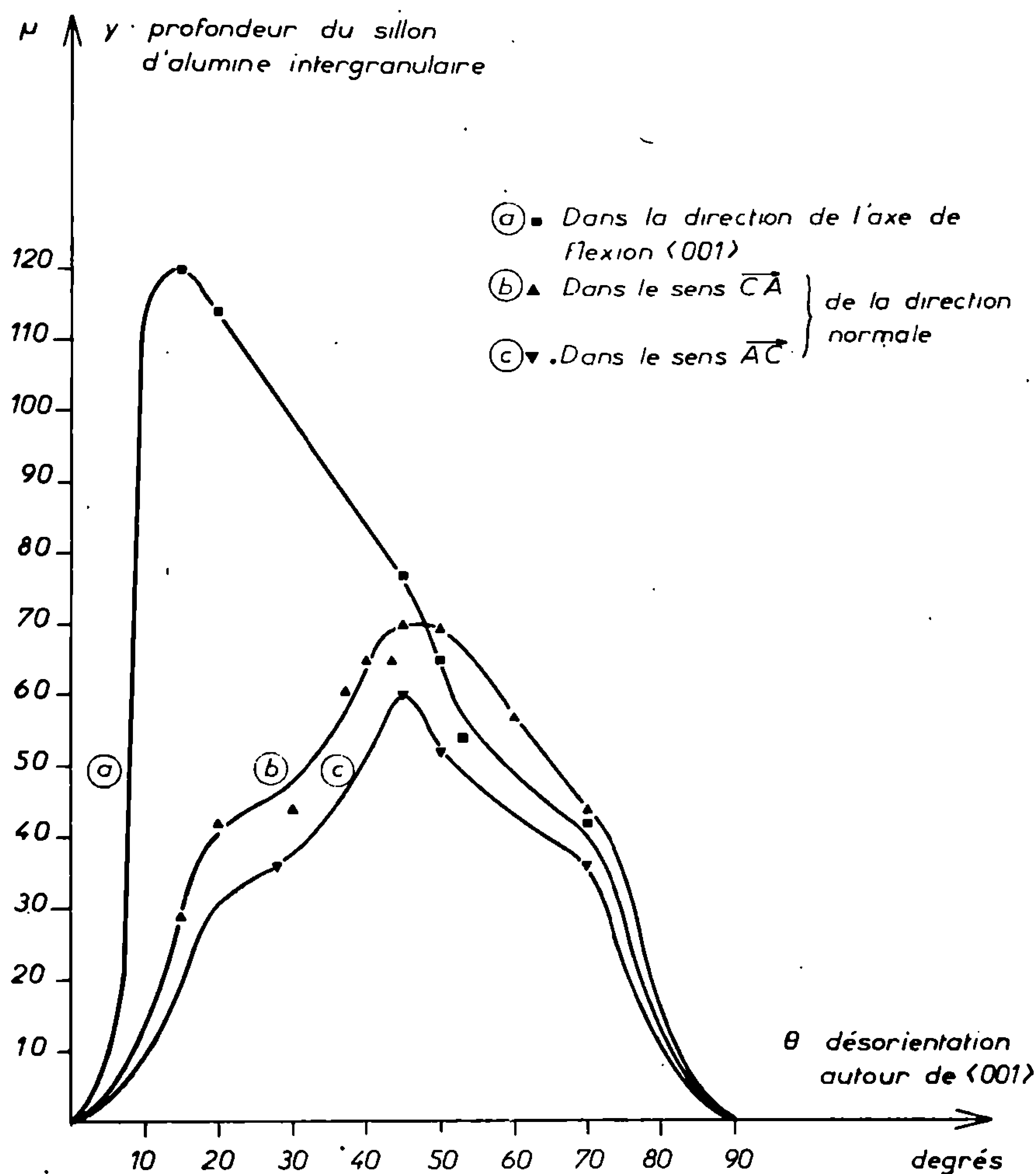


Fig. 1. — Variation de la profondeur du sillon intergranulaire avec l'angle de désorientation des deux grains autour de ⟨001⟩.

2° La courbe présente deux points de rebroussement pour $\theta = 70°32'$ et $129°32'$: il s'agit respectivement des macles {111} et {113}.

3° Elle n'en présente pas pour d'autres valeurs particulières de la désorientation comme $\theta = 109°28'$ qui correspond à la macle {112}.

Sans que ce soit un caractère général des joints de macle, il en est donc qui présentent à la corrosion intergranulaire une résistance particulière.

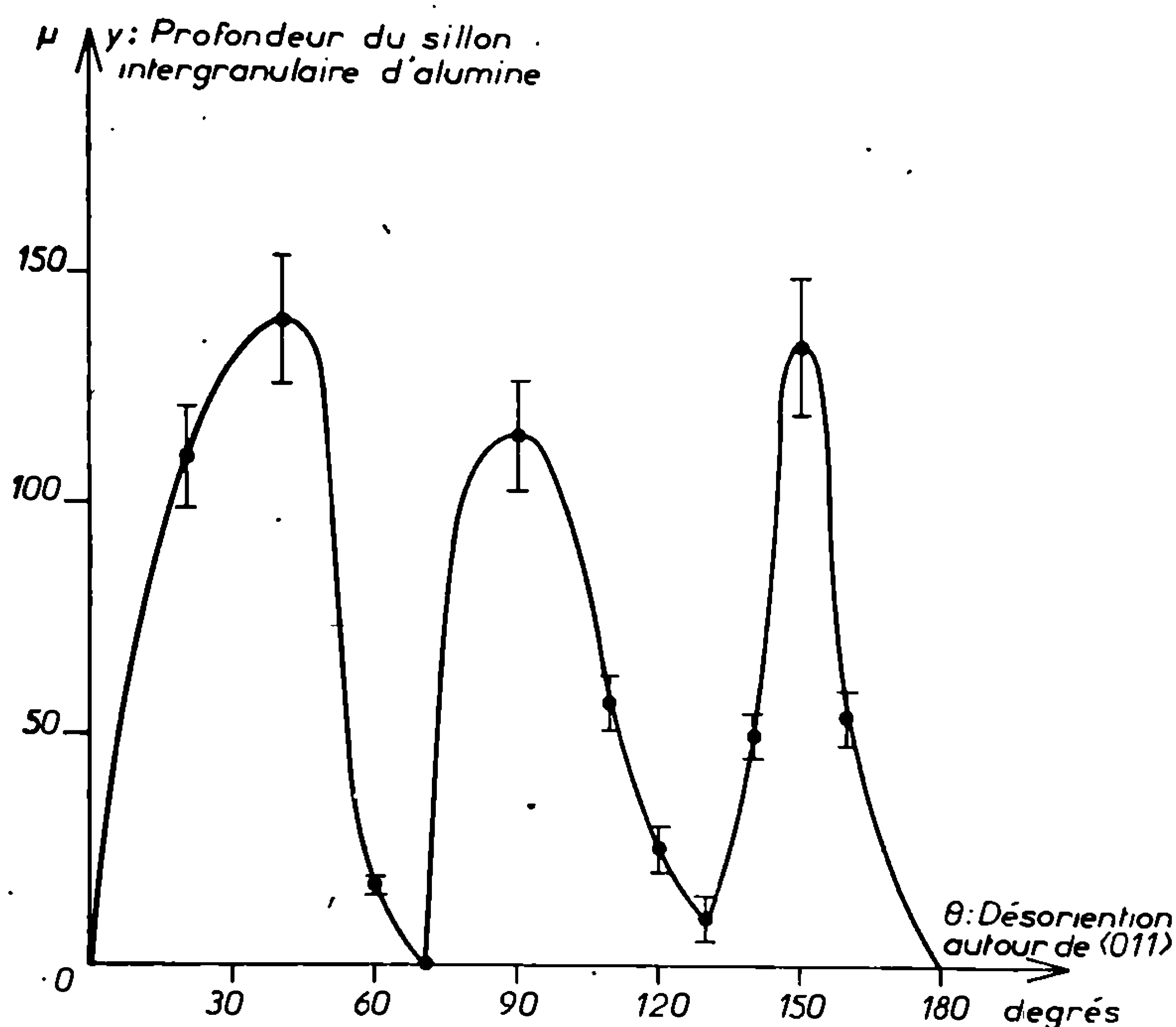


Fig. 2. — Variation de la profondeur du sillon intergranulaire avec l'angle de désorientation des deux grains autour de ⟨ 011 ⟩.

Cette propriété est sans doute en rapport avec la structure des joints. En attendant que les études actuellement entreprises à ce sujet ([3]) permettent d'en rendre compte, ón peut d'ores et déjà constater une bonne corrélation entre la courbe de la figure 2 et celle de l'énergie calculée pour les mêmes joints ([4]).

(*) Séance du 28 septembre 1970.

([1]) J.-Y. Boos et C. Goux, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1554.
([2]) M. Biscondi et C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 65, 1968, p. 167.
([3]) G. C. Hasson, J.-B. Guillot, B. Baroux et C. Goux, *Phys. Stat. Soi.*, (*a*), 2, 1970, p. 551.
([4]) G. C. Hasson et C. Goux, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970 (à paraître).

(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.)

MÉTALLURGIE. — *Développement sélectif des piqûres sur un acier inoxydable en milieu oxydant chloruré.* Note (*) de Mlle **Anne Monnier**, MM. **Henri Coriou**, **Gérard Pinard-Legry** et **Georges Plante**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'acier inoxydable, en milieu oxydant chloruré, subit une corrosion par piqûres; ces sites de corrosion, qui peuvent être nombreux, se repassivent pour la plupart au cours du temps; seules quelques piqûres se développent assurant alors une *protection sacrificielle* de l'ensemble du métal.

En mesurant la répartition du courant ionique au voisinage d'une piqûre, I. L. Rosenfeld et I. S. Danilov ([1]) ont pu décrire avec précision les différentes phases de ce type de corrosion. Le premier stade, ou initiation, est caractérisé par la formation d'un certain nombre de piqûres, mais qui pour la plupart se repassivent progressivement; les zones actives restantes se développent alors (stade de croissance) sous forme d'une cavité généralement séparée de la solution par une fine pellicule métallique, la destruction de cette dernière entraînant une passivation de la piqûre.

On a repris cette étude en mettant directement en évidence les échanges de courant qui ont lieu entre les diverses zones de l'acier, en particulier entre zones passives et actives.

Dans ce but, six plaquettes d'environ 30 cm² en acier inoxydable du type 18/10 à très bas carbone ($C < 0{,}03$ %) ont été prélevées dans une tôle de 1 mm d'épaisseur ayant subi un traitement d'hypertrempe suivi d'un polissage au papier 120. Elles sont immergées verticalement, à la température ambiante, dans une solution constamment renouvelée, contenant des ions chlorure (Cl^- : 1 ion-g.l^{-1}) et ferrique (Fe^{+3} : 0,1 ion-g.l^{-1}). Les échantillons sont reliés électriquement en un même point par l'intermédiaire de faibles résistances (1 Ω); dans ces conditions les plaquettes peuvent être considérées comme les diverses zones d'une même plaque métallique. La chute de tension aux bornes de chaque résistance permet de déterminer l'intensité et le sens du courant traversant chacune des éprouvettes. On convient d'attribuer un signe « plus » à l'intensité lorsque le courant conventionnel circule du métal vers la solution.

Par ailleurs, la somme des intensités pour les six échantillons étant nulle, toute modification du courant sur l'un d'eux entraînera, par voie de conséquence, des variations de sens opposé sur les autres.

Les enregistrements de l'intensité au cours du temps, reportés sur la figure 1, sont effectués après 40 h d'immersion; l'aspect du métal est alors caractérisé, comme il a été montré ([2]), par la présence de cavités presque entièrement séparées de la solution par une mince pellicule. Par destruction mécanique de cette cloison métallique, on provoque une diminution brutale AB (*fig.* 1 *a*) du courant traversant l'échantillon correspondant;

cette intervention entraîne donc un arrêt de la réaction de dissolution sur cette piqûre, le ralentissement éventuel de la réaction cathodique restant négligeable. Si l'on estime à 2 mm^2 la surface active de ces cavités (base de la piqûre), la diminution de l'intensité observée ici correspond à une variation de la densité de courant locale d'environ 250 $mA.cm^{-2}$, valeur comparable à celle mesurée par I. L. Rosenfeld et I. S. Danilov.

Un deuxième essai (*fig.* 1 *b*) consiste à débrancher momentanément (entre C et D), puis à rebrancher un échantillon sur lequel la réaction de

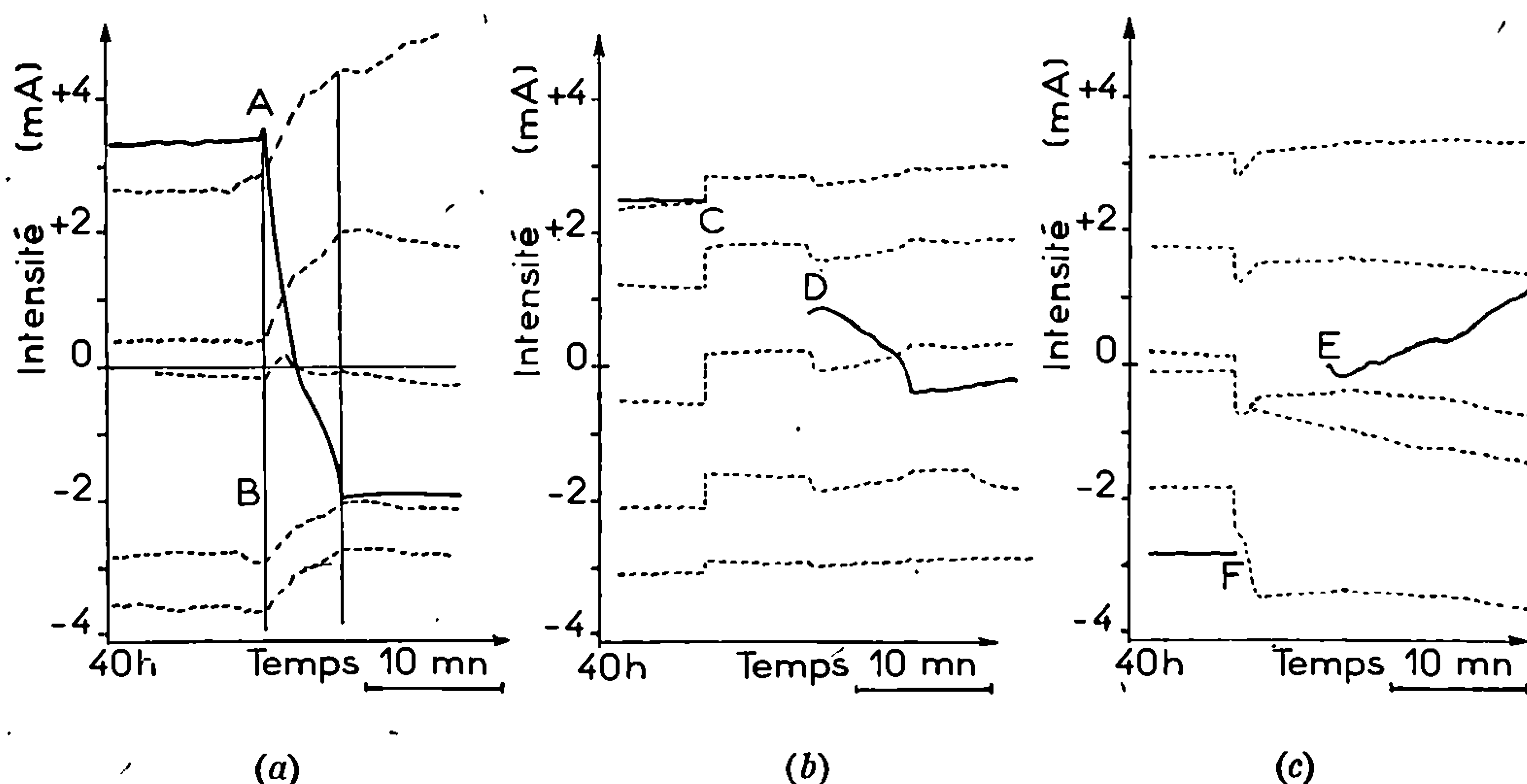


Fig. 1. — Fluctuations artificielles des courants échangés entre six échantillons après 40 h d'immersion.

dissolution est prépondérante, donc traversé par un courant positif. La diminution de l'intensité entre C et D signifie que certaines des surfaces actives de cette plaquette, privées de leur liaison avec les zones où prédominait la réaction cathodique, se sont repassivées.

Inversement, en débranchant (entre E et F) un échantillon sur lequel domine la réaction cathodique (*fig.* 1 *c*), on constate une augmentation durable de la corrosion. On peut en déduire que les zones actives des autres échantillons exerçaient initialement une *protection sacrificielle.*

Les variations de courant, provoquées artificiellement dans les essais précédents, permettent donc d'établir une relation entre le courant traversant un échantillon et l'activité des piqûres s'y développant. A la suite d'une telle étude préliminaire, il devient possible d'interpréter les échanges électriques existant entre les diverses zones d'un même acier.

On a reporté sur la figure 2, la variation des intensités après diverses durées d'immersion. Pendant les premières heures (*fig.* 2 *a*), de nombreux points d'attaque couvrent l'échantillon. Les fluctuations très nombreuses,

mais de faible amplitude, montrent que, dès l'immersion, avant même que les piqûres ne soient visibles à l'œil nu, ont lieu des phénomènes de repassivation. Progressivement, certaines piqûres cessent de croître et les fluctuations deviennent moins fréquentes et mieux caractérisées. Ainsi, en G ou en H (*fig.* 2 *b*), la variation de l'intensité correspond à la repassivation d'une piqûre. Enfin, ne restent plus en activité que les cavités « sous-pelliculaires »; les fluctuations sont alors plus rares mais, comme le met en évidence la figure 2 *c*, plus importantes (points I et J).

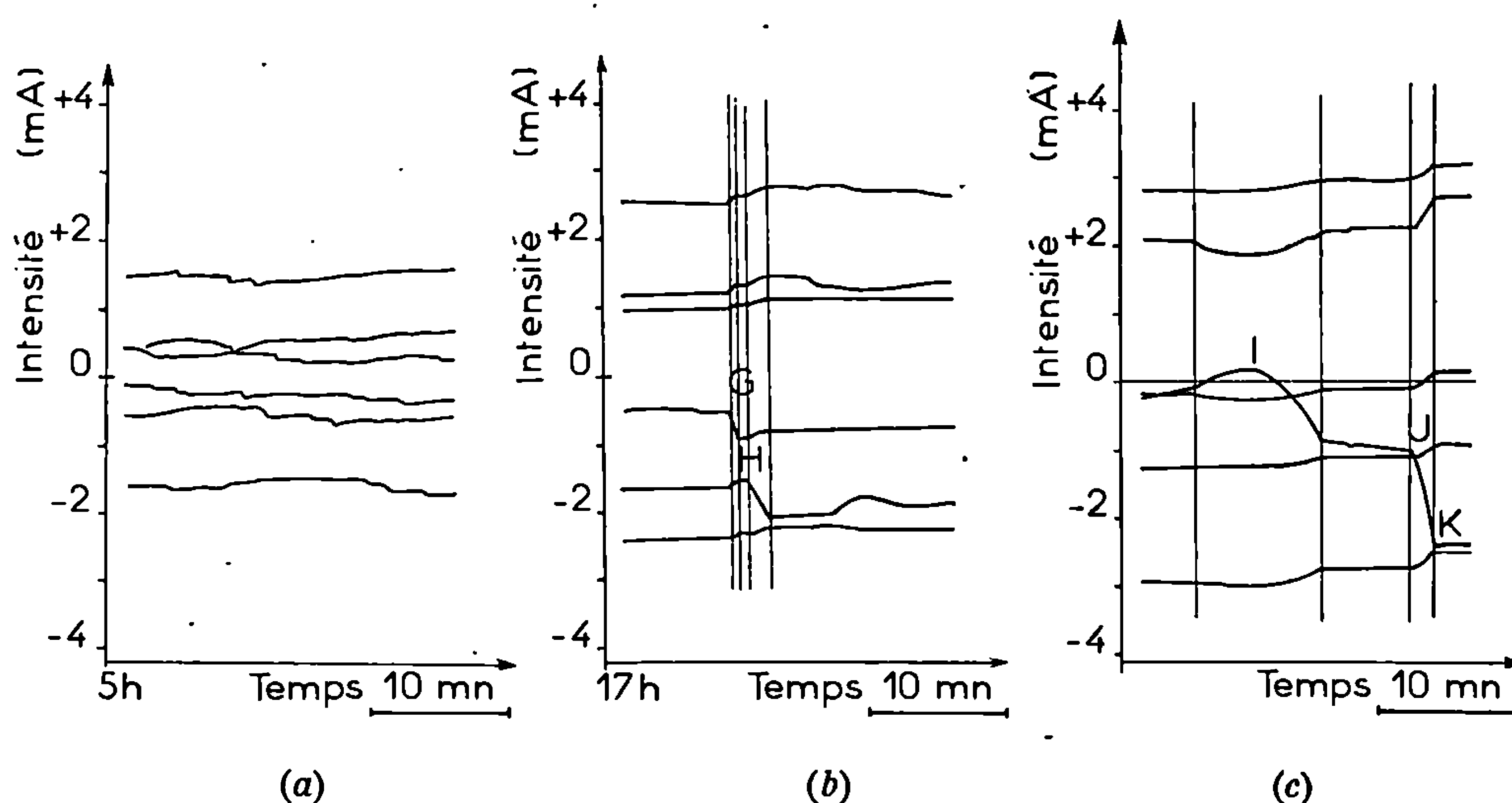


Fig. 2. — Fluctuations naturelles des courants échangés :
(*a*) après 5 h d'immersion;
(*b*) après 17 h;
(*c*) arrêt accidentel de l'attaque dans une cavité « sous-pelliculaire ».

Ainsi, l'évolution de la corrosion par piqûres résulte de deux processus : d'une part, la repassivation qui conduit à la diminution progressive du nombre des points d'attaque initiaux; d'autre part, l'accélération de la corrosion sur les points restés actifs.

En liaison avec les résultats précédents, il est possible de proposer une hypothèse sur le mécanisme de la corrosion par piqûres. De nombreux auteurs [(1), (3) à (10)] attribuent le développement de la corrosion sur les sites initiaux à l'attraction que ces zones anodiques exerceraient sur les ions chlorure, augmentant ainsi leur concentration locale. En fait, aucune preuve directe n'appuie cette hypothèse. Or, on a montré [(11), (12)], lors d'essais effectués en l'absence d'ions agressifs, que l'on pouvait attribuer la destruction du film passif à l'action mécanique du flux considérable d'ions quittant le réseau métallique. On peut remarquer que les densités de courants très importantes mesurées dans les piqûres sont tout à fait

compatibles avec l'existence d'un processus identique. Dans cette hypothèse, les ions agressifs diminuent l'efficacité de la couche protectrice, mais le maintien en activité de certaines zones particulières n'exige pas une plus forte concentration locale de ces ions. En outre, selon le mécanisme proposé ici, toute piqûre se repassive dès que la densité de courant y devient insuffisante.

En conclusion, la plupart des piqûres formées sur un acier inoxydable en milieu oxydant chloruré se repassivent au cours du temps; ce mécanisme intervient dès l'immersion. Les sites restés actifs assurent alors une *protection sacrificielle* du reste de l'alliage; le maintien en activité de ces piqûres est vraisemblablement dû à la très forte densité de courant locale et non à un éventuel accroissement de la concentration en ions chlorure.

(*) Séance du 5 octobre 1970.

(1) I. L. ROSENFELD et I. S. DANILOV, *Corr. Sci.*, 7, 1967, p. 129-142.
(2) Mlle A. MONNIER, H. CORIOU et G. PLANTE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1683.
(3) W. SCHWENK, *Corr. Sci.*, 3, 1963, p. 107-121.
(4) W. SCHWENK, *Corrosion*, 20, 1964, p. 129 *t*-137 *t*.
(5) C. EDELEANU, *J. Inst. Metals*, 89, 1960, p. 90-94.
(6) W. SCHWENK et G. PIER, *Werkstoffe und Korrosion*, 10, 1959, p. 78-81.
(7) N. D. GREEN et J. JUDD, *Corrosion*, 21, 1965, p. 15 *t*-18 *t*.
(8) N. D. GREEN et M. G. FONTANA, *Corrosion*, 15, 1959, p. 25 *t*-44 *t*.
(9) J. M. KOLOTYRKIN, *Corrosion*, 19, 1963, p. 261 *t*-267 *t*.
(10) V. M. NOVAKOVSKI et A. N. SOROKINA, *Corr. Sci.*, 6, 1966, p. 227-235.
(11) G. PLANTE, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 275-278.
(12) G. PLANTE, *Thèse*, Université de Paris, 1969.

(*Commisariat à l'Énergie atomique,
Service d'Étude de la Corrosion
et d'Électrochimie,
C. E. N.-Fontenay-aux-Roses,*
B. P. n° 6,
92-*Fontenay-aux-Roses,
Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation en phase cristalline d'acides carboxyliques dérivés du styrène.* Note (*) de M. Yves Merle [1], présentée par M. Georges Champetier.

L'acide paravinylsuccinanilique, l'acide paravinylbenzoïque et leurs sels de potassium, ont été polymérisés thermiquement à l'état cristallin. Les polymères obtenus sont généralement amorphes; cependant, il est possible d'obtenir dans certaines conditions, un polymère cristallin avec l'acide paravinylbenzoïque.

De nombreux monomères vinyliques sont susceptibles de se polymériser à l'état cristallin, à des températures inférieures à leur point de fusion.

Ces travaux ont fait l'objet de nombreuses mises au point par Chapiro [2], Morawetz [3], Magat [4] et plus récemment par Tabata [5].

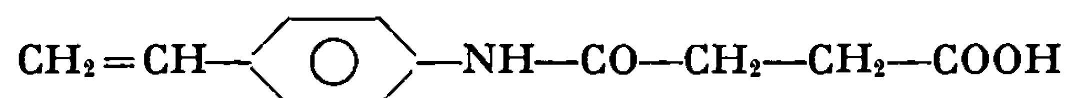
L'espoir d'obtenir des polyélectrolytes *stéréorégulés nous a conduit à étudier* la polymérisation en phase cristalline de dérivés du styrène comportant une fonction carboxylique.

Hahn et Fischer [6] ont en effet observé la polymérisation du para-acétamidostyrène en phase solide.

Jakabhazy, Morawetz et Morosoff [7] ont montré que ce monomère, ainsi que le parabenzamidostyrène se polymérisent en phase cristalline en donnant des polymères présentant une biréfringence et un dichroïsme infrarouge avec une orientation syndiotactique possible des substituants.

A la suite de ces travaux, nous avons essayé de polymériser en phase cristalline les monomères suivants :

l'acide paravinylsuccinanilique :



et l'acide paravinylbenzoïque :



et leurs sels de potassium.

1. Polymérisation de l'acide paravinylsuccinanilique (F 179°C) et de son sel de potassium. — Le monomère porté à 130°C se polymérise au bout de quelques heures, mais la polymérisation s'accompagne d'une fusion partielle du produit.

Le polymère obtenu est évidemment amorphe et son point de fusion est compris entre 130 et 140°C.

Si le monomère est porté à une température inférieure à 120°C, il n'y a pas de polymérisation effective, même si au préalable ce composé est soumis à des doses massives de rayons γ (5 Mrd).

Le sel de potassium de l'acide paravinylsuccinanilique porté à 140°C pendant 4 h, ne présente pas de polymérisation notable.

2. Acide paravinylbenzoique (F 136°C). — A la température de 120°C, l'acide paravinylbenzoïque se polymérise lentement au bout de plusieurs jours et la conversion atteint 98 % au bout de 10 jours.

Le polymère obtenu est infusible et commence à se dégrader au-delà de 200°C.

Un diagramme de poudre effectué aux rayons X indique une structure amorphe.

Le sel de potassium du monomère, dans les mêmes conditions, ne présente pas de polymérisation notable.

En revanche, à la température de 100°C, et pendant un temps prolongé (15 jours) et en opérant sur des cristaux de quelques millimètres d'arête, nous avons obtenu, avec une conversion de 99 %, un polymère présentant une biréfringence en lumière polarisée qui subsiste jusqu'à 350°C.

Un cliché de poudre de diffraction de rayon X sur le polymère obtenu après dissolution dans l'éthanol et évaporation du solvant, indique une structure cristalline, le cliché est en outre différent de celui effectué sur le monomère.

La viscosité intrinsèque de polymère mesurée dans l'éthanol est $[\eta]^{25}$ 31 ml/g.

Sa masse moléculaire moyenne en nombre déterminée par tonométrie est $\overline{M}_n = 670$, soit un degré de polymérisation moyen $\overline{DP}_n = 4,5$.

En conclusion, il est facile de polymériser, en phase solide, ces dérivés carboxyliques, du styrène, mais, en général, les polymères obtenus sont amorphes.

Avec l'acide paravinylsuccinanilique, la polymérisation qui est assez rapide entraîne certainement un échauffement qui provoque la fusion du monomère.

L'acide paravinylbenzoïque au contraire se polymérise beaucoup plus lentement et la faible vitesse de réaction permet l'élimination de la chaleur dégagée en cours de polymérisation.

Toutefois, une température de 120°C est trop rapprochée du point de fusion pour permettre l'obtention de polymère cristallin.

En revanche, à 100°C, *il est possible d'obtenir un polymère cristallin, au bout de deux semaines, ce temps pouvant être réduit par irradiation.*

L'analyse par rayon X au moyen d'un diagramme de fibre devrait permettre de préciser la tacticité de ce polymère.

Partie expérimentale :

Synthèse des monomères. — *a. Acide paravinylsuccinanilique.* — 24 g de paraaminostyrène préparés par la méthode de Sabetay et Minston [8] et 20 g d'anhydride succinique sont dissous dans 1 l de benzène. L'acide paravinylsuccinanilique précipite presque aussitôt.

Après 24 h à 3°C, le produit est filtré et recristallisé dans l'acétate d'éthyle. Le rendement après une recristallisation est de 85 % (F 179°C) :

	Analyse.	
	Calculé %.	Trouvé %.
C.........................	65,74	65,87
H.........................	5,98	6,09
N.........................	6,39	6,20

b. Acide paravinylbenzoïque. — Cet acide a été préparé suivant la méthode décrite par Cazes (⁹). Toutefois, après la recristallisation, l'acide a été purifié par sublimation à 120°C sous 1 mm de mercure.

Des cristaux lamellaires de 5 mm de côté ont été obtenus par recristallisation lente dans le benzène en solution concentrée.

Polymérisation. — Les monomères sont placés en tube scellé sous un vide de 10^{-5} Torr. La polymérisation de l'acide paravinylsuccinanilique a été évaluée par l'intensité de la bande d'absorption dans l'infrarouge de la double liaison du groupe vinyle (920 et 990 cm^{-1}).

La conversion de l'acide paravinylbenzoïque a été déterminée par pesée du polymère après élimination du monomère restant par lavage à l'éther en présence d'hydroquinone.

Dans le cas du polymère cristallin, *le monomère a été éliminé* par sublimation à 100°C sous un vide de 10^{-4} Torr.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) Travail réalisé avec l'aide d'une bourse O. T. A. N.

(2) A. Chapiro, *J. Polym. Sci.*, 4, Part C, 1964, p. 1551.
(3) H. Morawetz, *Physics and Chemistry of the organic solid state*, I, Interscience (1963), p. 302; II, Interscience, 1965, p. 853.
(4) M. Magat. *Polymer.*, 3, 1962, p. 449.
(5) Y. Tabata, *Advances in Macromolecular Chemistry*, 1, Academic Press, 1968, p. 283.
(6) Hahn et Fischer, *Makromol. Chem.*, 21, 1956, p. 99.
(7) Jakabhazy, Morawetz et Morosoff, *J. Polym. Se.*, 4, Part. C, 1964, p. 805.
(8) Sabetay et Minston, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 45, 1929, p. 849.
(9) J. Cazes, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1874.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences de Rouen, 76-Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime,

et *Départment of Chemistry, Polytechnic Institute of Brooklyn, 333 Jay Street, Brooklyn, N. Y., U. S. A.)*

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Enthalpies de dissociation des acides acétique et benzoïque et structure des mélanges hydroalcooliques riches en eau à 25°C.* Note (*) de M. **Lévon Avedikian**, Mlle **Joëlle Morin** et M. **Jean-Pierre Morel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les premières mesures, effectuées par l'un de nous ([1]), des chaleurs de neutralisation des acides acétique et benzoïque en milieu hydroorganique conduisaient à d'intéressantes constatations : dans la zone des solvants riches en eau, c'est-à-dire pour des concentrations en solvant organique comprises entre les fractions molaires 0 et 0,2, l'enthalpie normale de dissociation de ces acides variait de façon non monotone entraînant la présence de points singuliers plus ou moins marqués sur les courbes représentatives des variations de cette grandeur avec la composition du mélange.

Le phénomène est particulièrement net dans le cas des solutions d'acide benzoïque dans les mélanges eau-éthanol : en effet, si l'enthalpie normale de dissociation de l'acide acétique, $\Delta H_d^0(CH_3-COOH)$, décroît de façon monotone lorsque la fraction molaire de l'éthanol augmente dans le milieu, $\Delta H_d^0(\varphi-COOH)$ passe par un minimum net pour $x_{EtOH} \# 0,1$.

Dans les mélanges eau-méthanol, le phénomène est beaucoup moins apparent mais l'on peut cependant noter un léger maximum pour l'acide acétique et un léger minimum pour l'acide benzoïque sur les courbes correspondantes.

On est tenté de voir dans ces points singuliers la manifestation des variations non monotones de la structure des mélanges hydroalcooliques dans ce domaine de concentrations. On sait que les anomalies observées dans les variations de nombreuses grandeurs physicochimiques — que celles-ci soient propres aux mélanges hydroorganiques ou concernent des solutés au sein de ces mélanges — peuvent s'expliquer de la façon suivante : les molécules d'un alcool ajouté en faible quantité dans l'eau se comportent essentiellement comme celles d'un hydrocarbure soluble et, de ce fait, provoquent une augmentation des structures tridimensionnelles dues aux liaisons hydrogène de la phase aqueuse ([2]). Cet effet, naturellement d'autant plus important que le reste hydrophobe de l'alcool est plus volumineux, conduit à l'existence d'un maximum des structures liées au sein du mélange pour une composition du milieu caractéristique de l'alcool considéré.

Nous avons donc mesuré ([3]) les chaleurs de neutralisation des acides chlorhydrique, acétique et benzoïque dans les mélanges aqueux des alcools isopropylique et butylique tertiaire dont les effets sur la structure de l'eau sont plus marqués que ceux de l'éthanol. Ces grandeurs permettent de calculer les enthalpies normales de dissociation ΔH_d^0 des deux acides

faibles qui sont reportées dans le tableau suivant en fonction de X, pourcentage en poids d'alcool dans le mélange.

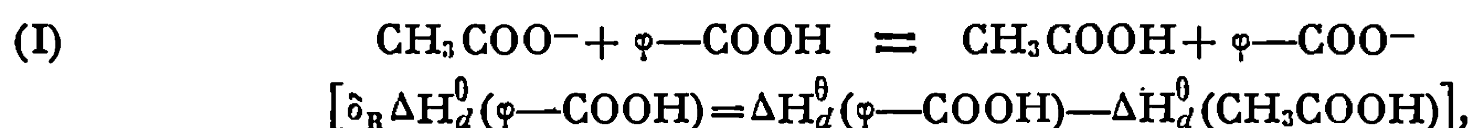
On voit que pour l'acide benzoïque, cette grandeur passe par un minimum pour des pourcentages en poids d'alcool dans l'eau de l'ordre de 20 pour l'isopropanol et de 15 pour l'alcool ter-butylique. La façon la plus nette de mettre en évidence les singularités structurales des mélanges hydroalcooliques dans le cas qui nous intéresse est l'étude de la grandeur que nous avons notée $\delta_R {}^s\delta\, \Delta H_d^0(\varphi\text{—COOH})$ ([4]) et qui est, en fait, l'enthalpie

TABLEAU.

ΔH_d^0 (kJ.mole⁻¹).

	Acide acétique.		Acide benzoïque.	
X.	*i*-PrOH.	*t*-BuOH.	*i*-PrOH.	*t*-BuOH.
0	—0,35	—0,35	+0,4	+0,4
10	+0,2	+1,5	0,0	—1,3
15	+0,2	+1,7	—1,3	—3,8
20	+0,2	+1,3	—2,1	—3,6
25	+0,2	+0,8	+1,7	+3,1
30	+0,2	+1,3	+5,0	+6,3
35	+0,2	+1,9	+7,5	+8,2
40	+0,2	+1,7	+7,3	+8,8
45	–	+1,3	–	+8,4
50	—0,6	+0,6	+5,9	+7,3
60	—1,7	—0,4	+4,0	+5,2

normale de transfert entre l'eau et ces mélanges, de l'équilibre d'échange du proton entre les ions acétate et benzoate :



$$(I)\qquad CH_3COO^- + \varphi\text{—COOH} \rightleftharpoons CH_3COOH + \varphi\text{—COO}^-$$
$$[\delta_R \Delta H_d^0(\varphi\text{—COOH}) = \Delta H_d^0(\varphi\text{—COOH}) - \Delta H_d^0(CH_3COOH)],$$

l'acide benzoïque étant comparé à l'acide acétique pris comme référence.

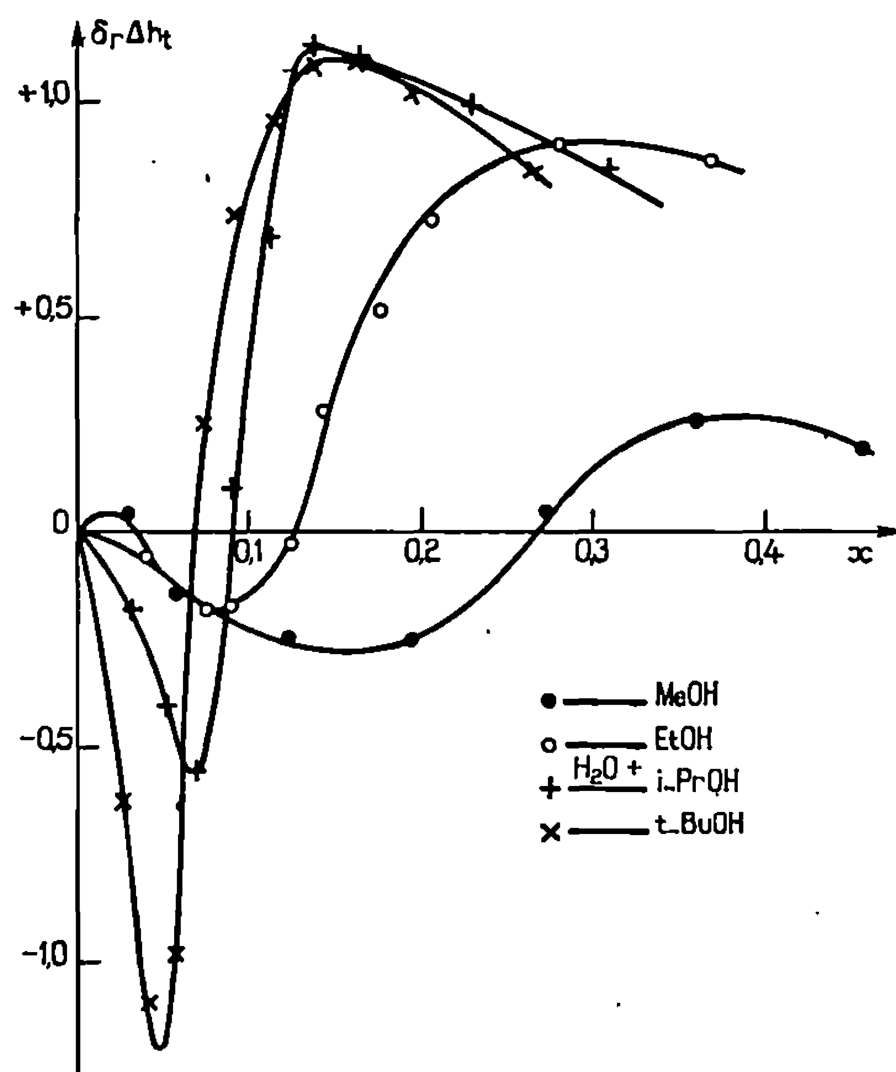
Nous avons porté sur la figure les variations de la grandeur sans dimension $\delta_R \Delta h_t$ en fonction des fractions molaires d'alcool dans les quatre mélanges hydroalcooliques étudiés :

$$\delta_R \Delta h_t(I) = \frac{\delta_R {}^s\delta\, \Delta H_d^0(\varphi\text{—COOH})}{2,3RT} = h_t(\varphi\text{—COO}^-) + h_t(CH_3COOH) - h_t(\varphi\text{—COOH}) - h_t(CH_3\text{—COO}^-),$$

les h_t sont les coefficients enthalpiques de transfert ([4]) des espèces qui interviennent dans l'équilibre (I). On observe sur les courbes des minimums nets qui se situent respectivement à des fractions molaires de l'ordre de 0,15, 0,08, 0,06, 0,04 pour MeOH, EtOH, *i*-PrOH et *t*-BuOH; ces minimums sont d'autant plus marqués que le poids moléculaire de l'alcool est élevé. L'ensemble de ces constatations nous permet de lier leur présence

aux phénomènes évoqués plus haut. En effet, les compositions ci-dessus correspondent bien à celles des maximums de structure au sein de ces mélanges tels que les révèlent les études précédentes sur des grandeurs physicochimiques diverses ([2]).

Signalons que dans un cas similaire, l'échange du proton entre les anions chloracétate et acétate dans les mélanges eau-éthanol, un maximum de



Variations du facteur enthalpique de transfert de l'équilibre d'échange du proton entre les ions acétate et benzoate en fonction de la fraction molaire d'alcool dans les mélanges hydroalcooliques.

la grandeur ΔH^0 pour $x \neq 0{,}1$ a été mis en évidence par L. G. Hepler et coll. ([5]).

Sans chercher à développer une interprétation de ces observations celle-ci peut être abordée sur les bases de celle déjà évoquée et qui mériterait d'être précisée, à propos des variations de la grandeur $\delta_R {}^s\delta pK$ dans les mélanges hydroorganiques ([4]). Si l'on admet que l'enthalpie normale d'une espèce en solution est la somme d'incréments caractéristiques de ses différentes parties telle que

$$\overline{H}^0(\varphi\text{—COOH}) = \overline{H}^0(\text{—}\varphi) + \overline{H}^0(\text{—COOH}),$$

il est facile de montrer que l'on est conduit à écrire

$$\delta_R \Delta h_t(I) = 0$$

$$\left[h_t(\varphi\text{—COOH}) = \frac{{}^s\delta\overline{H}^0(\text{—}\varphi) + {}^s\delta\overline{H}^0(\text{—COOH})}{2{,}3RT}, \ldots\right].$$

L'écart observé à cette règle d'additivité est dû aux interactions entre les deux parties de l'espèce, aussi bien sur le plan interne que sur le plan externe.

On peut donc penser que la grandeur $\delta_R \Delta h_t$ sera d'autant plus éloignée de zéro que :

1° les deux acides comparés seront différents;

2° le solvant sera propre à faire apparaître des interactions externes différentes de celles existant dans l'eau entre les deux parties solvatées d'une espèce donnée.

Les variations intervenant sur les différentes espèces peuvent s'annuler, et il conviendrait de préciser la participation de chacune à l'écart observé.

Dans le cas qui nous intéresse, les résultats propres à l'acide benzoïque suggèrent que la contribution principale aux minimums observés dans la zone des mélanges riches en eau provient du couple φ—COOH, φ—COO⁻.

Plus précisément, on peut penser qu'au sein des mélanges présentant un maximum de liaisons hydrogène les interactions externes entre les couches de solvatation des deux parties d'une de ces espèces passent par un maximum entraînant un minimum d'enthalpie de celle-ci.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

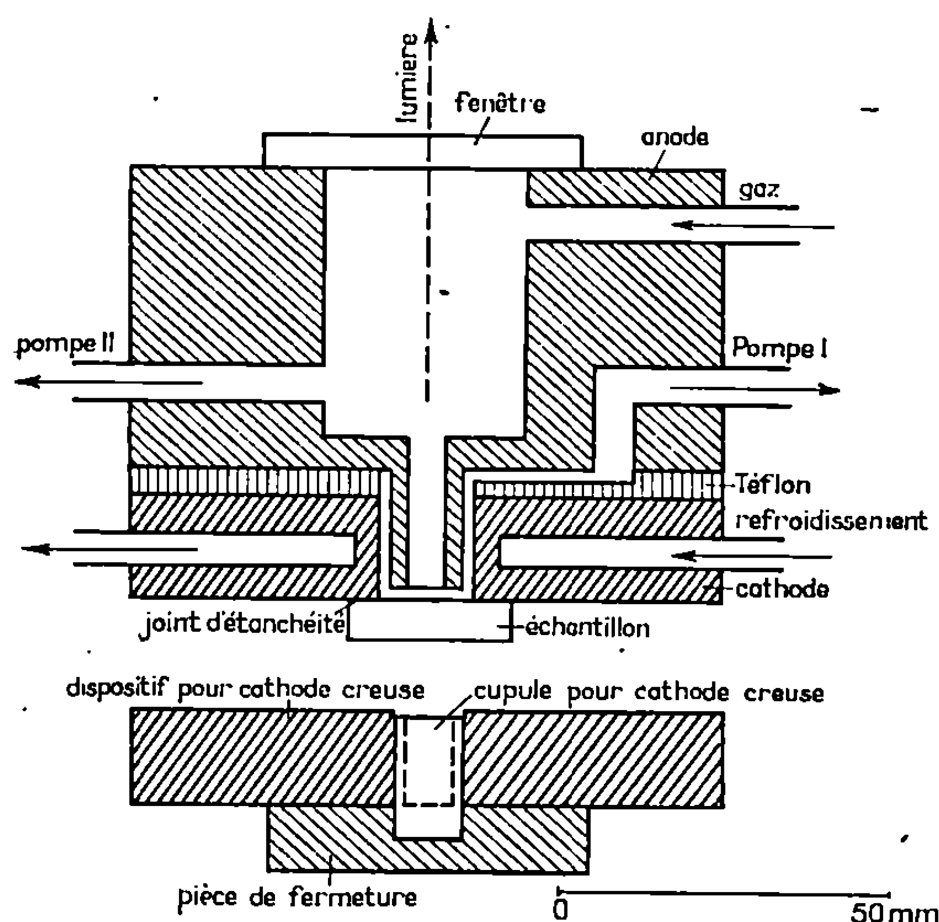
(1) L. Avedikian, *Thèse de Doctorat*, Clermont-Ferrand, 1970.
(2) F. Franks et D. J. G. Ives, *Quart. Rev.*, 20, 1966, p. 1.
(3) J. Morin, *Thèse de 3e cycle*, Clermont-Ferrand, 1970.
(4) J. P. Morel, *J. Chim. Phys.*, 67, n° 5, 1970, p. 895.
(5) F. J. Millero, C. H. Wu et L. G. Hepler, *J. Phys. Chem.*, 73, n° 7, 1969, p. 2453.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, 17 ter, rue Paul-Collomp, 63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Utilisation de la décharge luminescente pour l'analyse spectrographique des matériaux non conducteurs.* Note (*) de Mlle **Marie-Édith Ropert**, présentée par M. Marcel Roubault.

L'auteur propose une nouvelle méthode de dosage par spectrographie d'émission des constituants essentiels des roches, dans laquelle l'excitation de l'échantillon est obtenue avec un tube à décharge. La très haute stabilité de la décharge luminescente permet l'analyse à temps constant, sans standard interne, et l'absence d'auto-absorption autorise le dosage des teneurs élevées. Il n'y a pratiquement aucun effet de tiers-éléments.

L'analyse spectrographique par émission fait traditionnellement appel à l'excitation de l'échantillon par une décharge d'arc ou d'étincelle. Il est possible d'utiliser dans le même but l'émission lumineuse d'un tube à décharge dont l'échantillon constitue la cathode ([1]). Le spectre de la



lueur négative comporte les raies du gaz vecteur et celles du matériau cathodique ([4]), ces dernières fournissant les longueurs d'onde analytiques.

L'échantillon réduit à une granulométrie inférieure à 60 μm est mélangé avec 3 fois son poids de poudre de graphite tamisée entre 60 et 100 μm, puis matricé en disque de 25 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur sous une pression de 400 kg/cm² exercée pendant 1 mn. Les surfaces planes doivent être aussi parfaites que possible. Le disque est ensuite appliqué à la face postérieure du bloc cathodique d'une lampe à décharge métallique ([2]) dont le schéma est donné ci-dessus. Il y est maintenu par un piston à air comprimé.

Le tube fonctionne en atmosphère d'argon, sous une pression de 8 à 9 Torr avec pompage en continu. Les blocs anodique et cathodique sont séparés par une feuille de « téflon » d'épaisseur 0,2 mm ([3]); le second est refroidi par circulation d'eau. Du fait de la géométrie du tube et des conditions d'alimentation électrique, la lueur négative occupe l'espace anode-cathode au détriment de la colonne positive et des différents espaces sombres d'une décharge luminescente classique ([3]).

Dans les conditions opératoires choisies, les raies émises sont totalement libres d'autoabsorption, quelle que soit la teneur de l'élément émetteur. Les courbes de dosage ont donc la même pente depuis les faibles jusqu'aux fortes concentrations.

Dans une première phase d'investigation, les spectres ont été enregistrés sur plaques avec un appareil à prismes dont la fente d'entrée comporte un filtre à trois facteurs de transmission, de manière à pouvoir travailler dans la partie linéaire de la courbe caractéristique d'émulsion.

Appareillage utilisé :

— Lampe à décharge « RSV » (type HKL) avec balayage d'argon U sous une pression de 8 Torr. Alimentation électrique stabilisée : 400 V et 200 mA.

— Spectrographe « SGO » (type UV 120) avec plaques « Kodak » IN et 103-0. Pose : 2 mn. Le trou chromatique de ces émulsions ne permet pas le dosage du sodium.

Les longueurs d'onde utilisées au densitométrage sont les suivantes :

Si	2 881 Å	Ca	3 933 Å
Al	3 944	Mg	2 852
Fe	3 021	K	7 699

Les courbes de dosage ont été tracées pour les domaines de concentrations suivants :

SiO_2	8–80 %	CaO	2–40 %
Al_2O_3	2–50	MgO	2–40
Fe_2O_3	5–20	K_2O	1–10

à l'aide de roches-étalons françaises et étrangères, d'échantillons analysés par voie chimique et de mélanges d'oxydes. L'ensemble couvre la gamme des roches acides aux ultra-basiques ainsi que des séries de sédiments silicophosphatés. Pour un élément donné, les points s'alignent sur la droite de dosage quelle que soit la nature du matériau analysé. Il n'a pas été constaté d'effet de tiers-éléments. L'écart-type relatif est, dans tous les cas, inférieur à 5 %. Cette valeur s'explique par l'emploi de l'émulsion 103-0, de rapidité élevée, mais dont la possibilité d'exploitation quantitative est très moyenne. Il est certain qu'en utilisant des photomultiplicateurs ce résultat pourrait être considérablement amélioré.

Il convient d'insister sur la nécessité d'utiliser des disques-échantillons de surface lisse, car des aspérités entraînent la formation de petits arcs parasites, dont l'émission fausse les résultats de l'analyse. Il faut également veiller à la reproductibilité granulométrique de l'échantillon et du graphite, ce dernier devant évidemment être de pureté suffisante. Le gaz vecteur ne doit pas contenir d'oxygène.

En conclusion, la décharge luminescente constitue pour la spectrographie d'émission une source d'excitation particulièrement intéressante, caractérisée par une très haute stabilité. Elle permet des dosages dans une gamme de teneurs très étendue et, dans le cas des matériaux non conducteurs, elle réduit considérablement la durée des manipulations, du fait qu'on peut se dispenser de standard interne. La commodité de sa mise en œuvre convient au travail de série.

(*) Séance du 21 septembre 1970.

(1) F. T. Birks, *Spectr. Chim. Acta*, 6, 1954, p. 169-179.

(2) H. J. Eichhoff et R. Voigt, *Erfahrungen mit einer Ganzmetall Hohlkathode fur Spektrochemische Zweck* (*IXe Colloquium Spectroscopicum Internationale*, G. A. M. S., III, Lyon, 1961, p. 309-317).

(3) Grimm, Pfundt et Ritzl, *Neue erfahrungen mit einer Glimmentladungslampe mit Hohlkathodenzusatz in der emissions Spektroskopie* (*XVe Colloquium Spectroscopicum Internationale*, Madrid, 1969).

(4) C. C. Van Voorhis et A. G. Shenstone, *Rev. Sci. Instr.*, 12, 1941, p. 257-263.

(*Direction des Productions*,
B. P. no 4,
92-*Châtillon-sous-Bagneux*,
Hauts-de-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Déformation octaédrique par effet Jahn-Teller, évolution des distances* $(Me—O)_6$ *et des paramètres cristallins dans le système :* $t\,ZnMn_2O_4$, $(1-t)\,Zn_2SnO_4$. Note (*) de MM. **Marc Noguès** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la solution solide : $t\,ZnMn_2O_4$, $(1-t)\,Zn_2SnO_4$ a mis en évidence un domaine de phases cubiques pour $t < 0{,}50$, et un domaine de phases quadratiques pour $0{,}5 \leqq t \leqq 1$. Les valeurs des distances « métal-oxygène » en site octaédrique, montre que la déformation de l'octaèdre d'oxygène et la déformation de la maille par effet Jahn-Teller (1) dû à l'ion Mn^{3+}, sont en relation directe.

Les cations à structure électronique $3d^4$, de métaux de transition, sont susceptibles d'induire une déformation de la maille spinelle par effet Jahn-Teller (1); dans le cadre des travaux réalisés au laboratoire sur les oxydes mixtes contenant de tels cations (2), nous avons entrepris l'étude du système $t\,ZnMn_2O_4$, $(1-t)\,Zn_2SnO_4$, en vue d'établir l'influence de la concentration en ions Mn^{3+} sur le passage de la structure quadratique type haussmanite de $ZnMn_2O_4$ [(3), (4)], à la structure cubique type spinelle de Zn_2SnO_4 [(5), (6)]. Le mécanisme de substitution peut s'écrire schématiquement : $2\,Mn^{3+} \rightarrow Zn^{2+} + Sn^{IV}$. Nous nous proposons, dans cette Note, d'étudier l'évolution de la structure quadratique en fonction de cette substitution.

Les différents termes de la solution solide ont été synthétisés à l'air par recuit à une température voisine de 1100°C, du mélange des oxydes mixtes $ZnMn_2O_4$ et Zn_2SnO_4, pris en proportions calculées. Les échantillons, soigneusement broyés, sont recuits à une température déterminée en nacelle de platine et trempés à l'air, puis contrôlés par pesées et par analyse aux rayons X. Nous n'avons pu obtenir des phases exemptes d'impuretés, pour les termes de composition $t = 0{,}50$ à $0{,}60$, qu'après un recuit de stabilisation à 900°C. Ceci est dû au fait que environ un site octaédrique sur deux est occupé par un atome de manganèse; cette dilution affaiblit les énergies d'interaction entre sites déformés et déstabilise Mn^{3+}, ce qui entraîne soit une réduction à haute température : $Mn^{3+} \xrightarrow{1100°C} Mn^{2+}$, soit une oxydation à basse température : $Mn^{2+} \xrightarrow{900°C} Mn^{3+}$; les zones de stabilité propres aux états d'oxydation du manganèse rencontrés lors de l'évolution thermique de MnO_2 semblent se retrouver.

L'étude paramétrique a permis de suivre l'évolution de la déformation quadratique en fonction du taux de substitution; les valeurs des paramètres cristallins : c, a et $a' = a\sqrt{2}$, des phases quadratiques obtenues sont présentées dans le tableau I.

TABLEAU I.

t......	1.	0,80.	0,65.	0,50.	Précision.
c (Å).................	9,236	9,117	9,003	8,858	±0,005
a (Å).................	5,722	5,787	5,850	5,939	±0,004
$a' = a\sqrt{2}$ (Å)..........	8,090	8,181	8,272	8,398	±0,006

(Composé de référence : NaCl, a = 5,639 Å.)

L'étude des intensités de raies des différents oxydes mixtes préparés, réalisée par traitement de nos mesures sur ordinateur « I. B. M. » 360 du C. I. R. C. E., a permis d'atteindre la distribution des cations dans les sites cristallographiques et la valeur des paramètres de position x et z, de l'anion. Pour tous les termes étudiés, la distribution des « cations », en fonction de la composition, est la suivante :



$$(Zn^{2+})\,[Zn^{2+}_{(1-t)},\ Mn^{3+}_{2t};\ Sn^{IV}_{(1-t)}]\,O_4,$$

les valeurs de c, a, x et z permettent de mettre en évidence deux distances différentes « métal-oxygène » en site octaédrique : quatre distances courtes identiques : $(Me—O_I)_6 = \beta_1$, et deux longues identiques : $(Me—O_{II})_6 = \beta_2$; les résultats obtenus et le rapport des paramètres de maille c/a', sont présentés dans le tableau suivant, en fonction de la composition de la solution solide :

TABLEAU II.

t.	x.	z.	β_1.	β_2.	$\frac{\beta_2}{\beta_1}$.	$\frac{c}{a'}$.
1.............	0,227	0,386	1,935	2,217	1,145	1,141
0,80..........	0,232	0,382	1,982	2,218	1,118	1,114
0,65..........	0,238	0,381	2,020	2,200	1,089	1,088
0,50..........	0,240	0,379	2,060	2,180	1,058	1,054

($\Delta x = \Delta z = \pm$ 0,002; radiations λK_α du cuivre.)

Aux erreurs expérimentales près, les deux rapports : c/a' et β_2/β_1 sont identiques, quelle que soit la composition; ce résultat montre clairement que la déformation quadratique de la maille, due à l'effet Jahn-Teller coopératif, est en relation directe avec la déformation de l'octaèdre d'oxygène, dans le domaine de composition étudié.

D'autres résultats, d'ordre cristallographique, ont été obtenus; ils concernent la transformation « quadratique-cubique »; nous pensons que le passage d'une structure à l'autre est probablement du premier ordre; en effet, une étude aux rayons X en fonction de la température, réalisée sur le composé $Zn_{1,5}MnSn_{0,5}O_4$, montre au moment de la transformation la coexistence de deux phases : l'une cubique type spinelle, l'autre quadratique type haussmanite; remarquons que pour obtenir la

réversibilité de la transformation « cubique-quadratique », nous avons dû opérer sous vide primaire, ceci à une température n'excédant pas 700°C environ.

Les mesures de paramagnétisme confirment l'état de « haut spin » du manganèse : $C_{Mn^{3+}} \# 3,20$; ce résultat est en bon accord avec l'existence d'une déformation de type Jahn-Teller pour un cation de transition de structure électronique $3d^4$.

Le domaine cubique pour $t < 0,50$ a également été étudié, aussi bien sur le plan cristallographique que magnétique; cette étude fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) H. A. JAHN et E. TELLER, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 161, 1937, p. 220.
(2) J. C. BERNIER et P. MASSARD, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 498.
(3) P. F. BONJERS, *Thèse*, Leiden, 1957.
(4) A. P. B. SINHA, N. R. SANJANA et A. B. BISWAS, *Acta Crystall.*, 10, 1957, p. 439-440.
(5) T. F. W. BARTH et E. POSJNAK, *Z. Cristall.*, 82, 1932, p. 325-341.
(6) P. POIX, *Thèse*, Paris, 1965; *Ann. Chim.*, 13, n° 10, 1965.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Bât. 420,
Faculté des Sciences,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de systèmes* M_x-TiS_2 (M *métal alcalin ou élément de transition de la première période*, $0 < x \leq 1$) *: les surstructures* MTi_4S_8 *et* $M_3Ti_4S_8$(M = Fe, Co, Ni). Note (*) de MM. **Michel Danot** et **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les dérivés MTi_4S_8 et $M_3Ti_4S_8$ (M = Fe, Co, Ni) ont été élaborés. Leur structure est étudiée et comparée à celle des phases correspondantes MTi_2S_4.

Dans le cadre d'une étude générale des possibilités d'accueil de la structure CdI_2 de TiS_2 nous avons considéré divers systèmes M_xTiS_2, systèmes que l'on peut regrouper en deux ensembles :

— les systèmes métaux alcalins-TiS_2, étudiés par action sur TiS_2 de solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide, mènent à des composés intercalaires mentionnés dans une publication antérieure ([1]);

— les systèmes mettant en œuvre un élément de transition, étudiés par voie sèche, et dont l'interprétation doit se faire sur la base d'une filiation structurale CdI_2-NiAs.

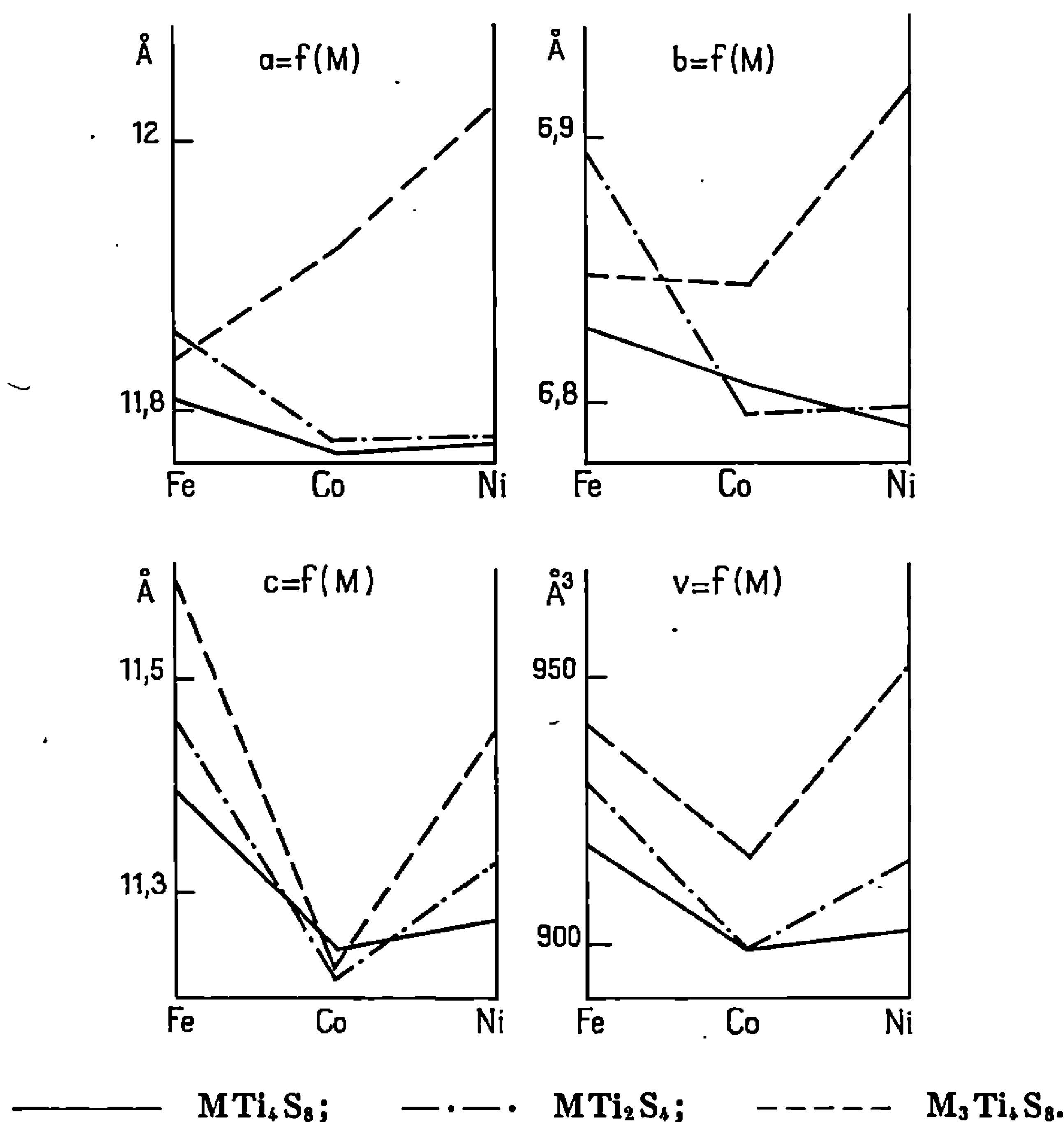
Le type structural CdI_2 comporte des sites octaédriques vides qui permettent de l'assimiler à une structure NiAs à lacunes ordonnées : l'occupation de ces sites est susceptible de mener à la limite à un édifice arséniure de nickel. Toutefois Bénard et Jeannin ([2]) ont montré que dans le cas précis du titane une telle filiation structurale continue ne pouvait être avancée pour rendre compte d'un système métal-soufre particulièrement complexe. Bertaut ([3]) a établi que, pour une occupation partielle des sites, l'état le plus stable correspond à un ordre entre sites demeurés vides et sites désormais occupés. Des déformations monocliniques apparaissent par ailleurs très souvent. Un tel phénomène a été étudié de façon systématique par Chevreton ([4]). Il a été observé récemment par Wold ([5]) dans les ternaires $FeTi_2S_4$, $CoTi_2S_4$ et $NiTi_2S_4$.

L'étude des systèmes M_xTiS_2($0 < x \leq 1$ et M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) nous a permis de caractériser deux autres types d'ordre pour les compositions $M_{0,25}TiS_2$(MTi_4S_8) et $M_{0,75}TiS_2$($M_3Ti_4S_8$) dans le cas du fer, du cobalt et du nickel.

Ces dérivés ont été obtenus par réaction directe entre l'élément de transition et le disulfure de titane. A cette fin, des quantités soigneusement pesées du métal M pulvérulent très pur et de TiS_2, ont été finement mélangées et soumises à plusieurs cycles de chauffage de 5 jours chacun, à 900°C en tubes scellés de silice. Chaque période de chauffe est précédée d'une agi-

tation prolongée des tubes, lesquels sont par ailleurs revêtus à l'intérieur d'un mince film de carbone. Les produits de réaction sont dans tous les cas gris noirs. Les spectres X ne présentent aucune raie attribuable au métal M. Ils ne laissent aucun doute sur l'isotypie des phases de la série $M_{0,25}$ entre elles et sur celle des phases de la série $M_{0,75}$ entre elles.

En opérant des recuits prolongés sous pression d'iode nous avons pu obtenir des monocristaux pour les dérivés du cobalt. L'analyse chimique faite



——— MTi_4S_8; —·—· MTi_2S_4; ----- $M_3Ti_4S_8$.

sur ces cristaux a permis de vérifier qu'ils avaient bien la même composition que la poudre dont ils étaient issus.

Ces cristaux ont été soumis à une étude radiocristallographique. L'étude des figures d'axes de cônes, puis des diagrammes de Laue, permet de caractériser dans chaque cas, une déformation monoclinique de la maille de départ. Les paramètres déterminés à l'aide de diagrammes de Weissenberg et de précession de Buerger et affinés sur spectres de poudre, sont rapportés dans le tableau. Les valeurs relatives aux dérivés du fer et du nickel ont été déduites des spectres de poudre par isotypie avec les dérivés du cobalt. Les densités ont été mesurées selon la méthode mise au point par M. Pouchard, L. Rabardel et P. Hagenmuller [6].

Si l'on désigne par a' et c' les paramètres de la maille hexagonale de TiS_2, les réseaux des phases MTi_4S_8 peuvent être envisagés comme des surstructures dérivées de la maille orthohexagonale et définies par des périodicités $a = 2a'\sqrt{3}$, $b = 2a'$, $c = 2c'$.

TABLEAU.

Composé.	a(Å).	b(Å).	c(Å).	β.	d_{calc}.	d_{mes}.	Z.
$FeTi_4S_8$......	11,81	6,83	11,40	90,40	3,64	3,62	4
$CoTi_4S_8$......	11,78	6,81	11,24	90,25	3,74	3,75	4
$NiTi_4S_8$......	11,78	6,79	11,28	90,30	3,73	3,77	4
$Fe_3Ti_4S_8$.....	11,84	6,85	23,20	90,30	4,35	4,21	8
$Co_3Ti_4S_8$.....	11,92	6,85	22,46	90,35	4,53	4,46	8
$Ni_3Ti_4S_8$.....	12,03	6,92	22,90	90,10	4,35	4,30	8

Pour les phases $M_3Ti_4S_8$ les périodicités a et b sont conservées $(2a'\sqrt{3}$ et $2\,a')$ mais l'ordre selon c doit désormais être pris égal à $4\,c'$ pour rendre compte de toutes les distances observées sur les diagrammes de poudre.

Pour les phases MTi_2S_4 avec M = Fe, Co, Ni, Wold [6] a observé également une surstructure dérivée de la maille orthohexagonale avec les périodicités $a = a'\sqrt{3}$, $b = b'$, $c = 2c'$. Il attribue à ces dérivés un réseau du type M_3X_4 défini par Chevreton [7]. Les types de surstructures observés pour nos dérivés, les dimensions des mailles ne laissent aucun doute sur la parenté des phases MTi_4S_8 et $M_3Ti_4S_8$ avec les types structuraux M_5X_8 et M_7X_8 indiqués par Chevreton [4]. On peut faire l'hypothèse de structures lacunaires ordonnées $(M\,\square_3)\,Ti_4S_8$ et $(M_3\,\square)\,Ti_4S_8$, où l'élément M occupe des sites disponibles de la couche précédemment vide. Cependant, ces schémas, s'ils sont les plus simples, ne sont pas les seuls que l'on puisse avancer. On peut également envisager la possibilité d'une substitution du titane par le métal M avec migration du titane ainsi substitué dans des site de la couche préalablement vide. Les déterminations cristallographiques actuellement en cours doivent nous permettre de lever cette indétermination.

En rapportant les paramètres des dérivés MTi_4S_8, MTi_2S_4 et $M_3Ti_4S_8$, à un même ordre de grandeur $(2\,a'\sqrt{3}$, $2\,a'$, $2\,c'$ sur la figure$)$, on peut tracer des courbes rendant compte des variations des paramètres a, b, c et du volume de la maille en fonction de la nature du métal M. Ces courbes mettent en évidence un minimum correspondant à M = Co, particulièrement net en ce qui concerne le paramètre c et le volume de la maille. L'observation de ce fait, rapproché de l'occupation probable des sites octaédriques par

l'élément M suggère l'existence d'un état bas spin. Diverses études physique sont en cours afin de vérifier la justesse de cette hypothèse.

(*) Séance du 5 octobre 1970.

(1) M. DANOT, ANNIE LE BLANC et J. ROUXEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2670-267
(2) Y. JEANNIN et J. BENARD, *Adv. Chem. Ser. U. S. A.*, 19, 1963, p. 39.
(3) E. F. BERTAUT, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 557.
(4) M. CHEVRETON, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 90, 1967, p. 592-597.
(5) R. H. PLOVNICK, M. VLASSE et A. WOLD, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 127.
(6) M. POUCHARD, L. RABARDEL et P. HAGENMULLER, Brevet C. N. R. S., 1965.
(7) G. BERODIAS et M. CHEVRETON, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2202.

(Laboratoire de Chimie minérale A
Faculté des Sciences,
38, boulevard Michelet,
44-Nantes,
Loire-Atlantique.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau nitrure double contenant du gallium :* Mg_3GaN_3. Note (*) de MM. **Patrick Verdier, Roger Marchand** et **Jean Lang**, présentée par M. Georges Champetier.

Le nitrure double Mg_3GaN_3 a été préparé par action réciproque du nitrure de magnésium et du nitrure de gallium et identifié par analyses radiocristallographique et chimique. Ce nouveau composé de couleur vert foncé est sensible à l'humidité et donne par réaction avec l'oxygène un mélange d'oxyde de magnésium et de gallate $MgGa_2O_4$.

De nombreux composés ternaires mettant en jeu un métal de transition, le gallium et l'azote ont été décrits dans la littérature mais ces phases s'apparentent aux alliages, l'azote y intervenant généralement pour stabiliser un type structural déterminé. Un seul nitrure double contenant du gallium est actuellement connu. De formule Li_3GaN_2, il a été préparé par Juza et Hund ([1]) par action de l'azote sur l'alliage de composition Li_3Ga. Les nitrures simples Li_3N et GaN ne donnent lieu, d'après ces auteurs, à aucune combinaison.

Nous avons effectué la synthèse du dérivé Mg_3GaN_3 par action mutuelle du nitrure de magnésium et du nitrure de gallium. Mg_3N_2 est obtenu de la façon habituelle, par chauffage à 750-800°C de métal en poudre en atmosphère d'azote pur et sec. Nous avons choisi pour préparer le nitrure GaN à température aussi basse que possible, de faire réagir l'ammoniac sur Ga_2O_3 à 900°C ([2]).

Le seuil de réaction entre les deux nitrures se situe aux environs de 900°C, c'est-à-dire à une température où la sublimation de GaN, et surtout de Mg_3N_2, devient non négligeable. C'est ce que confirment nos premières expériences dans lesquelles le mélange des produits initiaux, placé en nacelle d'alumine, était chauffé en enceinte non isotherme, sous vide ou sous courants gazeux, entre 900 et 1000°C. Dans ces conditions, le nitrure double est souillé de quantités plus ou moins importantes de nitrure de gallium tandis que dans les parties froides de l'appareil sont récupérés Mg_3N_2, GaN, voire même Mg_3GaN_3 provenant d'une combinaison des nitrures simples en phase gazeuse ou de la sublimation du nitrure double.

L'étude a donc été effectuée en tubes scellés. L'acier inoxydable ne convient pas car le nitrure de gallium y diffuse complètement et très facilement. Nous opérons dans des tubes de silice, scellés sous vide de 10^{-2} Torr et placés entièrement dans la zone isotherme du four. Un mélange pulvérulent d'environ 1 g dont la composition correspond à $Mg_3N_2/GaN = x = 1$ y est chauffé pendant 48 h à 930°C. A cette température l'attaque superficielle de la silice par le nitrure de magnésium reste encore très faible. Elle est suffisante cependant pour que subsiste, à coté du nitrure double Mg_3GaN_3,

un peu de GaN libre dont la teneur évaluée par analyse chimique ultérieure est de quelques parties pour cent. Cette impureté paraît d'ailleurs beaucoup plus importante à l'analyse radiocristallographique. Nous avons tenté d'éliminer cet excès de GaN en augmentant la valeur du rapport x jusqu'à 2,5. La disparition des dernières traces de GaN est très difficile à obtenir et la purification ultérieure de Mg_3GaN_3 quasi impossible car le nitrure ternaire se détruit en même temps que Mg_3N_2 lors du lavage par une solution saturée de chlorure d'ammonium dans l'alcool absolu.

Le pastillage sous 10 t/cm² des mélanges initiaux n'apporte aucune amélioration à la formation de Mg_3GaN_3; il provoque au contraire l'apparition de gallium élémentaire dont la présence semble en outre empêcher la progression normale de la réaction entre le nitrure de magnésium et le nitrure de gallium non dissocié. Une augmentation de la pression de vapeur de GaN, par élévation de la température de réaction au-delà de 950°C, s'accompagne aussi d'une dissociation et possède la même influence inhibitrice vis-à-vis de la réaction (1).

Ces observations viennent à l'appui de celles qui ont été effectuées par plusieurs auteurs [(3) à (5)] au cours d'études systématiques sur la stabilité du nitrure de gallium.

Mg_3GaN_3 obtenu sous la forme d'une poudre vert foncé selon



$$Mg_3N_2 + GaN \rightarrow Mg_3GaN_3 \quad (1)$$

est caractérisé par un diagramme Debye-Scherrer original (tableau).

TABLEAU.

Diagramme Debye-Scherrer de Mg_3GaN_3 (K_α Cu).

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
8,58.....	35	2,17......	30	1,67......	5	1,37.....	15
4,29.....	20	2,14......	60	1,58......	5	1,35.....	5
2,91.....	75	1,94......	15	1,56......	25	1,33.....	45
2,85.....	80	1,84......	30	1,46......	15	1,28.....	<5
2,66.....	20	1,72......	5	1,43......	5	1,25.....	5
2,55.....	55	1,70......	85	1,41......	10	1,23.....	5
2,29.....	100						

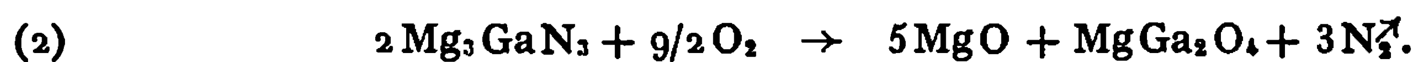
Aucune autre phase n'a été mise en évidence dans le système Mg_3N_2-GaN dans les conditions où nous opérons. Les analyses ont été effectuées après dissolution du produit dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud; le nitrure de gallium libre, restant inattaqué dans ces conditions, peut être séparé puis pesé et il en a été tenu compte dans l'expression des résultats. Gallium et magnésium sont déterminés simultanément par complexométrie à pH 10 en présence de noir d'ériochrome; à pH 4,5 en présence de dithizone, seul intervient le dosage du gallium. Le magnésium est donc obtenu par différence. L'azote est libéré dans sa totalité comme ammoniac.

Voici les résultats :

GaN : 2-4 %, Mg_3GaN_3, calculé %, Mg 39,50; Ga 37,75; N 22,75; trouvé %, Mg 39,45; Ga 36,95; N 21,75.

Mg_3GaN_3 est sensible à l'humidité atmosphérique et il perd de l'azote sous forme d'ammoniac. Son hydrolyse dans l'eau distillée est complète après quelques jours.

La réaction avec l'oxygène a été suivie par thermogravimétrie. Elle commence vers 600°C. On obtient à 900°C un mélange constitué d'oxyde de magnésium et de gallate $MgGa_2O_4$ selon



(2) $$2\,Mg_3GaN_3 + 9/2\,O_2 \rightarrow 5\,MgO + MgGa_2O_4 + 3\,N_2.$$

La variation de masse observée est en excellent accord avec la variation calculée d'après cette réaction.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

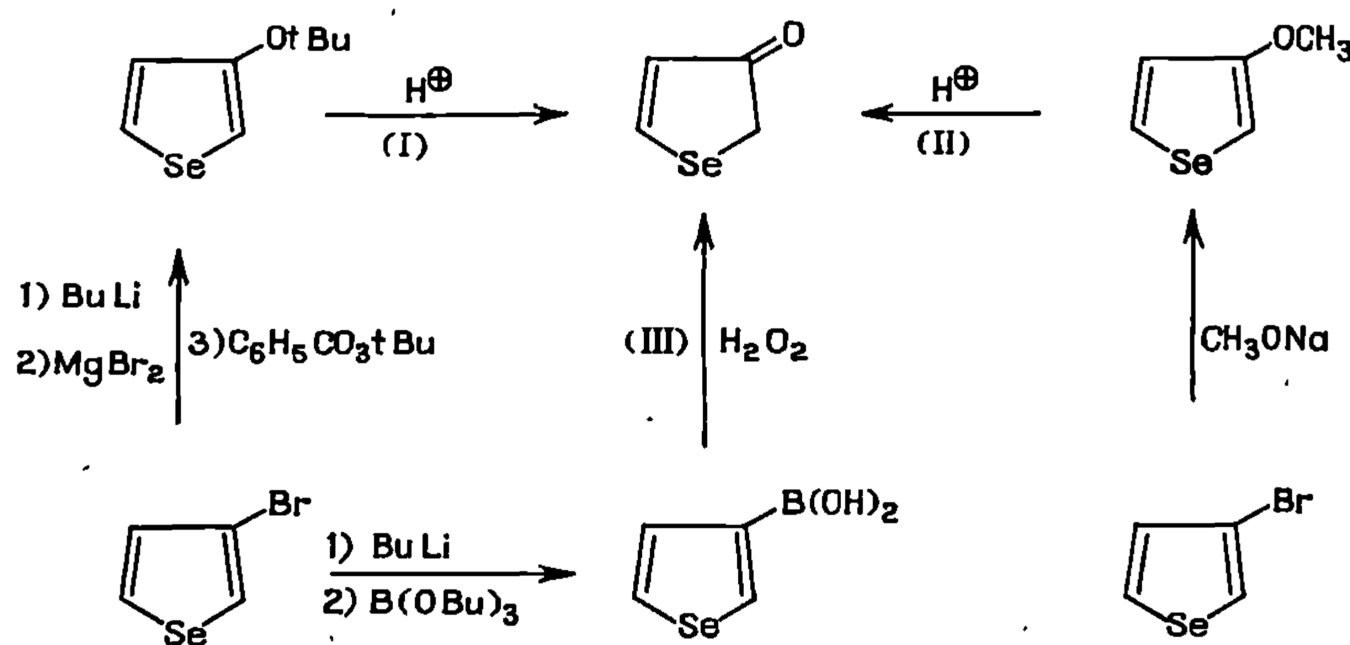
(1) R. Juza et F. Hund, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 257, 1948, p. 13.
(2) R. C. Schoonmaker et C. E. Burton, *Inorg. Syn.*, 7, 1963, p. 16.
(3) Z. A. Munir, U. S. At. Energy Comm. U. C. R. L.-10702, 1963.
(4) Z. A. Munir et A. W. Searcy, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 4223.
(5) R. C. Schoonmaker, A. Buhl et J. Lemley, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 3455.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.)

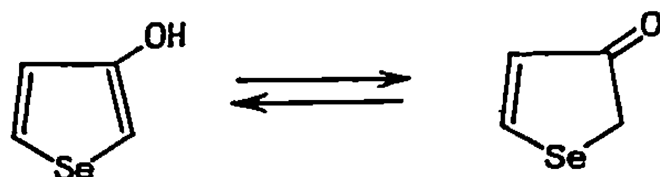
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse et la tautomérie de certains dérivés du sélénophène.* Note (*) de MM. Jean Morel, Claude Paulmier, Daniel Semard et Paul Pastour, transmise par M. Georges Champetier.

Nous décrivons la synthèse de l'oxo-3 sélénolène-4, des mercapto-2 et -3 sélénophènes et des formyl-2 hydroxy-3 et acétyl-2 hydroxy-3 sélénophènes.

Nous avons préparé l'oxo-3 sélénolène-4 par les trois voies suivantes à partir du bromo-3 sélénophène :



La désalkylation (I) a lieu en présence d'acide *p*-toluène sulfonique, alors qu'en (II) elle se fait en milieu aqueux, la source de protons étant l'amberlite (H^+). La transformation (III) consiste en une oxydation par l'eau oxygénée d'un acide boronique. L'étude du spectre de RMN de l'oxo-3 sélénolène-4 dans le chloroforme, montre que ce composé n'existe que sous cette forme, alors qu'on pourrait penser à une structure hydroxylée ou au moins à un équilibre des formes tautomères :

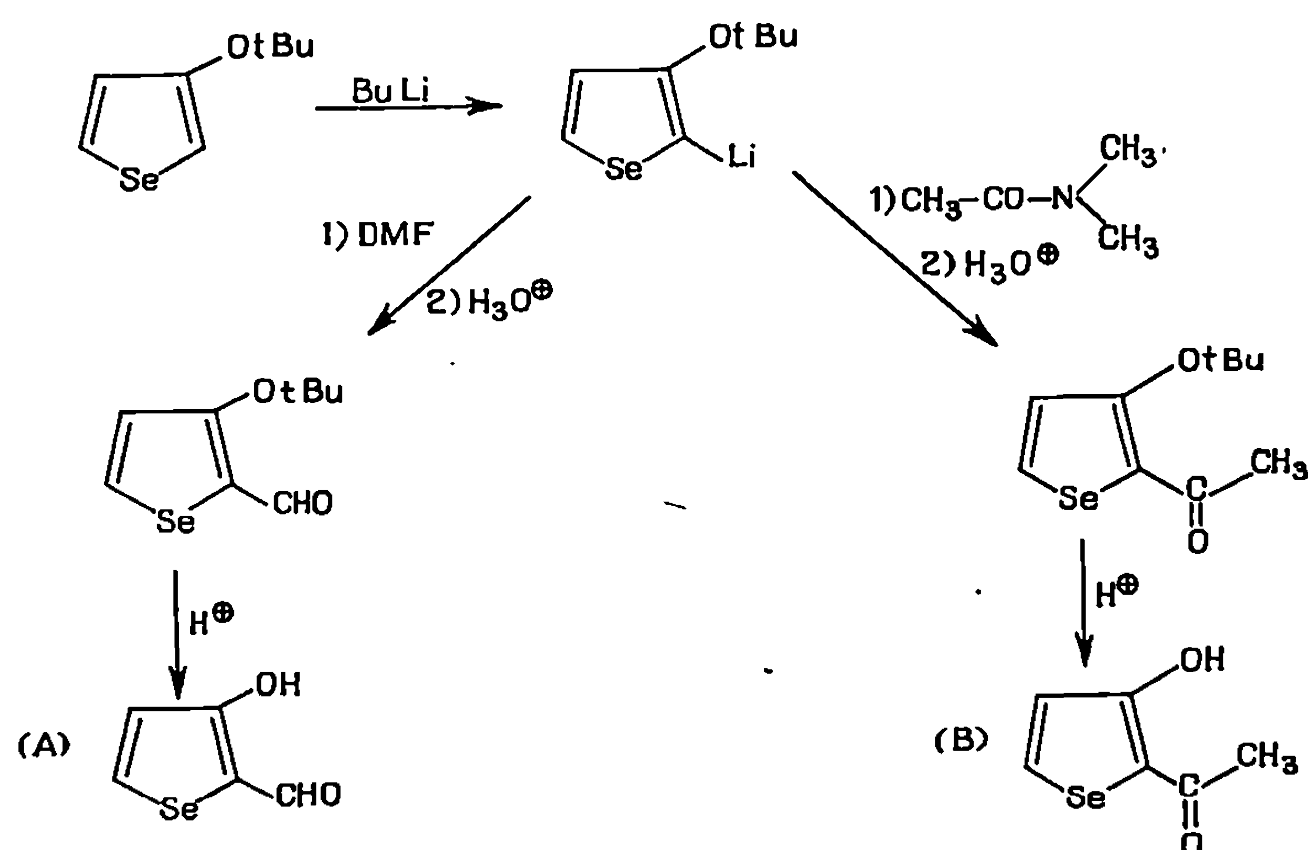


Le formyl-2 hydroxy-3 sélénophène et l'acétyl-2 hydroxy-3 sélénophène sont préparés grâce aux réactions suivantes.

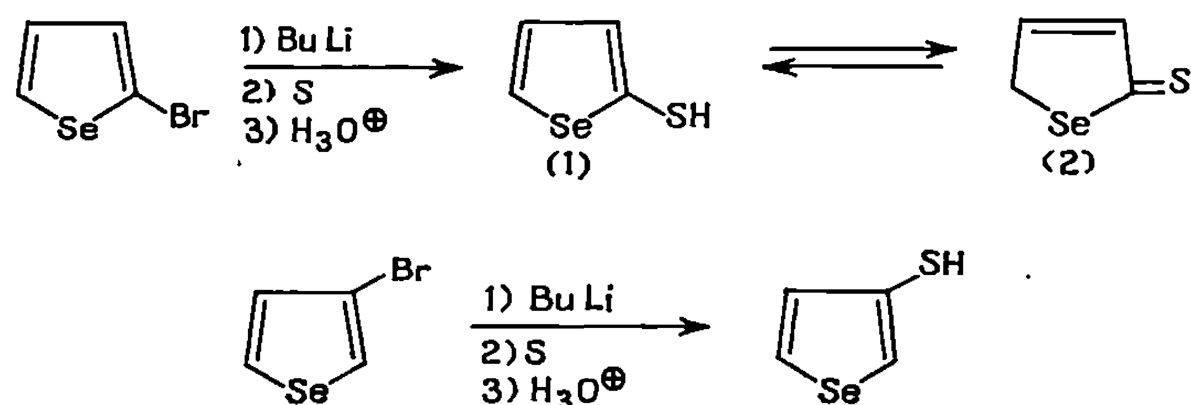
Il est remarquable que les composés A et B existent exclusivement sous la forme de dérivés hydroxylés et non d'oxosélénolène contrairement

TABLEAU.

Composé	Constante	Formule		Calc.	Tr.
t-butoxy-3 sélénophène	$É_{0,5}$ 53°	$C_8H_{12}OSe$	C	47,30	47,7
			H	5,94	5,9
Formyl-2 *t*-butoxy-3 sélénophène	$É_1$ 62°	$C_9H_{12}O_2Se$	C	46,76	47,0
			H	5,23	5,0
Formyl-2 hydroxy-3 sélénophène	F 104°	$C_5H_4O_2Se$	C	34,31	34,8
			H	2,30	2,5
Acétyl-2 *t*-butoxy-3 sélénophène	$É_{0,5}$ 104°	$C_{10}H_{14}O_2Se$	C	48,98	48,8
			H	5,75	5,7
Thiol-2 sélénophène	$É_{0,6}$ 50°	C_4H_4SeS	C	29,45	29,5
			H	2,47	2,5
Thiol-3 sélénophène	$É_{0,6}$ 46°	C_4H_4SeS	C	29,45	29,8
			H	2,47	2,4
Oxo-3 sélénolène-4	–	C_4H_4OSe	C	32,67	33,2
			H	2,74	3,10
Acétyl-2 hydroxy-3 sélénophène	F 54°	$C_6H_6O_2Se$	C	38,11	38,5
			H	3,20	3,4



à ce que nous avons précédemment observé à propos de l'oxo-3 sélénolène-4 L'étude des spectres infrarouges de ces composés montre une importante chélation entre l'hydroxyle et le groupement carbonyle. Les mercapto-sélénophènes sont préparés par action du soufre sur le dérivé lithié comme l'indiquent les schémas suivants :



Le mercapto-3 sélénophène (1) existe en fait en équilibre avec la forme thione tautomère (2). Par contre, aucune tautomérie n'est observée dans le cas du mercapto-3 sélénophène.

Nous remarquons, en outre, que l'étude de ces dérivés hydroxylés ou des mercaptans correspondants devrait nous permettre de situer l'énergie de résonance du sélénophène selon la séquence benzène > thiophène > sélénophène > furanne.

(*) Séance du 3 août 1970.

(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences
de Rouen,
B. P. nº 8, *I.N.S.C.I.R.*,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime)

CHIMIE ORGANIQUE — *Étude des réactions de substitution des thioxodihydrobenzo-(b) thiéno-[2.3-d] pyridazines.* Note (*) de MM. **Max Robba**, **Gérard Doré** et Mme **Michèle Bonhomme**, présentée par M. Georges Champetier.

Les réactions de substitution électrophile de la thioxo-1 dihydro-1.2 benzo-(b) thiéno-[2.3-d] pyridazine et de la thioxo-4 dihydro-3.4 benzo-(b) thiéno-[2.3-d] pyridazine conduisent, soit à des dérivés S-substitués, soit à des dérivés N-substitués dont la structure est établie par RMN.

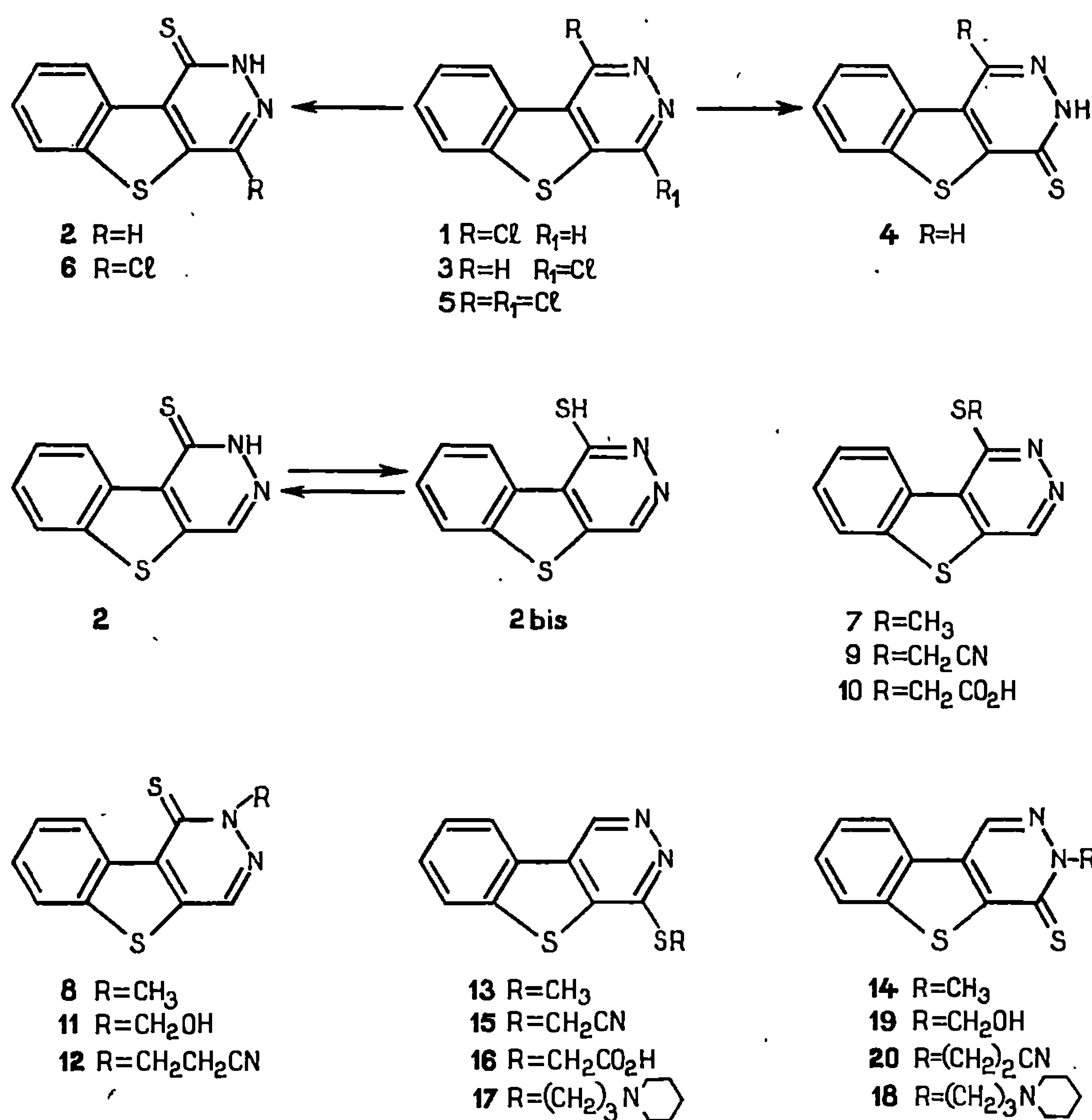
Les chlorobenzo-(b) thiéno-[2.3-d] pyridazines se prêtent facilement aux réactions de substitution nucléophile [1], ce qui autorise l'introduction de substituants divers sur l'hétérocycle. Opposées à la thiourée selon la méthode de Polonowski et Schmitt [2], elles produisent des thioxodihydrobenzo-(b) thiéno-[2.3-d] pyridazines. La chloro-1 benzo-(b) thiéno-[2.3-d] pyridazine **1** donne la thioxo-1 dihydro-1.2 benzo-(b) thiéno-[2.3-d] pyridazine **2**, F 290° (sublimation à 230° sous 0,05 mm) et la chloro-4 benzothiénopyridazine **3** donne la thioxo-4 dihydro-3.4 benzo-(b) thiéno-[2.3-d] pyridazine **4**, F 310° (sublimation à 220° sous 0,05 mm). Dans le cas de la dichloro-1.4 benzothiénopyridazine **5** et par suite de l'effet électrodonneur du premier groupement introduit, la réaction reste bloquée au stade de la monosubstitution pour conduire à la thioxo-1 dihydro-1.2 chloro-4 benzothiénopyridazine **6**, F 350° (sublimation à 220° sous 0,05 mm).

Les thiones **2**, **4** et **6** présentent la tautomérie thiolactame-thiolactime : structures **2** et **2** *bis* par exemple dans le cas de la thioxo-1 dihydro-1.2 benzothiénopyridazine. A l'état solide les formes thiolactames prédominent : les spectres infrarouges des dérivés **2**, **4** et **6** ne présentent pas de bandes SH vers 2 550-2 600 cm^{-1}, mais par contre des bandes C=S très intenses vers 1200-1240 cm^{-1} et des bandes NH vers 3 120-3 300 cm^{-1}. En solution il semble qu'il y ait un équilibre entre les deux formes tautomères. En effet, l'étude des spectres de RMN des dérivés de substitution des thioxodihydrobenzothiénopyridazines **2** et **4** permet de distinguer sans ambiguïté les structures S-substituées telles que **7** ou **13** des structures N-substituées telles que **8** ou **14** (tableau II) grâce au blindage très important (de l'ordre de 1.10^{-6}) des protons pyridaziniques 1 et 4 dans les benzothiénopyridazine-thiones N-substituées. Le déplacement chimique du proton pyridazinique 4 de la benzothiénopyridazine thione **2** ($\delta = 9{,}41.10^{-6}$) ayant une valeur intermédiaire entre celles des protons 4 analogues des formes « figées » **7** et **8** prises comme modèles ($\delta = 9{,}76$ et $9{,}12.10^{-6}$), on peut admettre qu'il représente une valeur moyennée des δ des protons 4 des structures thiolactame **2** et thiolactime **2** *bis*, la vitesse d'échange entre ces deux dernières étant très grande. L'évaluation approximative

du mélange donne alors 45 % de forme thiolactime et 55 % de forme thiolactame pour les dérivés **2** et **4**.

Les réactions de substitution électrophile des benzothiénopyridazinethiones **2** et **4** aboutissent selon les cas à des dérivés S-substitués, à des dérivés N-substitués ainsi qu'à des mélanges de dérivés S- et N-substitués.

Tableau I.

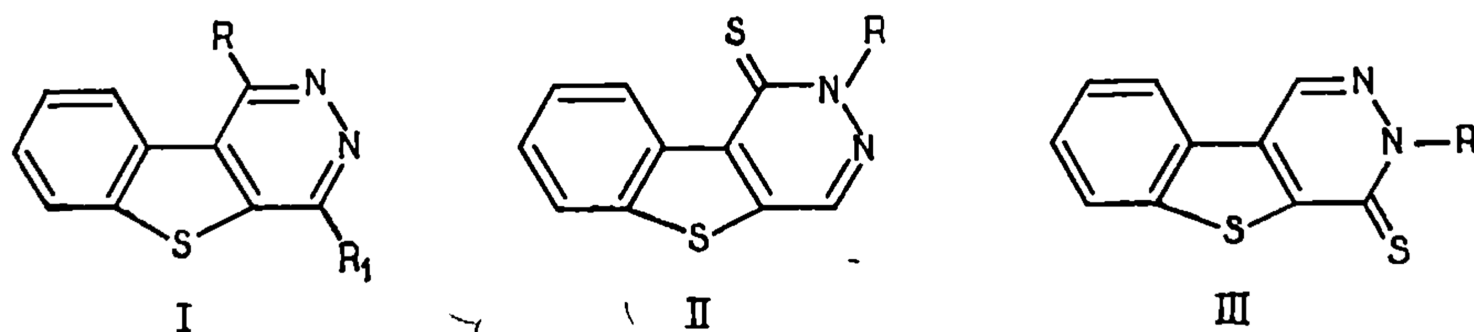


La méthylation de la benzothiénopyridazine-thione **2** réalisée aussi bien avec le diazométhane qu'avec le sulfate de diméthyle en présence d'éthylate de sodium produit un mélange de dérivés N-méthylé **8** et S-méthylé **7** d'où seul ce dernier a été isolé par chromatographie sur colonne d'alumine, cristaux jaunes F 170° (benzène). La méthylation de la benzothiénopyridazine-thione **4** à l'aide du diazométhane fournit également un mélange qui est constitué de 30 % de forme N-méthylée **14** et de 70 % de forme S-méthylée **13**.

Par contre, du produit de la réaction de méthylation avec le sulfate de diméthyle nous n'avons isolé que la forme N-méthylée **14**. Les réactions

TABLEAU II.

Déplacements chimiques des protons des mercapto- et des thioxodihydrobenzothiénopyridazines.



		δ(H_1).	δ(H_4).	δ(H_6).	δ(H_7 et H_8).	δ(H_9).	δ (autres protons).		(a).
7	(I, R = SCH_3, R_1 = H)	–	9,76	8,20	7,67	8,59	CH_3	2,90	(*)
9	(I, R = SCH_2CN, R_1 = H)	–	9,83	8,30	7,71	8,30	CH_2	4,76	(*)
10	(I, R = SCH_2CO_2H, R_1 = H)	–	9,92	8,37	8,13	9,06	CH_2	4,55	(**)
2	(II, R = H)	–	9,41	8,45	7,90	10,09	NH	15,10	(*)
8	(II, R = CH_3)	–	9,12	8,20	7,68	9,85	CH_3	4,29	(*)
11	(II, R = CH_2OH)	–	9,15	8,24	7,73	9,90	CH_2	6,14	(*)
12	(II, R = CH_2CH_2CN)	–	9,14	8,22	7,72	9,83	CH_2	3,26 / 5,08	(*)
13	(I, R = H, R_1 = SCH_3)	9,89	–	8,19	7,70	8,53	CH_3	2,89	(*)
15	(I, R = H, R_1 = SCH_2CN)	10,0	–	8,25	7,72	8,58	CH_2	4,71	(*)
16	(I, R = H, R_1 = $SCH_2CO_2CH_3$)	9,94	–	8,23	7,71	8,58	CH_2 / CH_3	4,39 / 3,63	(*)
17	(I, R = H, R_1 = $S(CH_2)_3N$〈 〉)	9,98	–	8,24	7,73	8,57	–		(*)
4	(III, R = H)	9,55	–	8,45	7,89	8,71	NH	15,20	(*)
14	(III, R = CH_3)	9,24	–	8,23	7,70	8,49	CH_3	4,25	(*)
18	(III, R = $(CH_2)_3N$〈 〉)	9,43	–	8,24	7,73	8,57	–		(*)
19	(III, R = CH_2OH)	9,28	–	8,15	7,65	8,46	CH_2	6,01	(*)
20	(III, R = CH_2CH_2CN)	9,32	–	8,16	7,68	8,45	CH_2	3,28 / 5,02	(*)

(a) Solvants. (*) DMSO-d_6; (**) CF_3CO_2D.

de substitution avec le chloracétonitrile et avec l'acide monochloracétique fournissent des dérivés S-substitués : cyanométhylmercapto-1 benzothiénopyridazine **9**, F 209° (acétone), carboxyméthylmercapto-1 benzothiénopyridazine **10**, F 241° (acide acétique), cyanométhylmercapto-4 benzothiénopyridazine **15**, F 188° (chloroforme) et carboxyméthylmercapto-4 benzothiénopyridazine **16**, F 284° (DMF), ester méthylique, F 211° (méthanol). Les réactions avec le formaldéhyde et l'acrylonitrile conduisent par contre à des dérivés N-substitués : hydroxyméthyl-2 thioxo-1 dihydro-1.2 benzothiénopyridazine **11**, F 200° (acétone), β-cyanoéthyl-2

thioxo-1 dihydro-1.2 benzothiénopyridazine **12**, F 236° (acétone), hydroxyméthyl-3 thioxo-4 dihydro-3.4 benzothiénopyridazine **19**, F 230° (acétone) et β-cyanoéthyl-3 thioxo-4 dihydro-3.4 benzothiénopyridazine **20**, F 215° (acétone). La réaction de la thione **4** avec le γ-N-pipéridinochloropropane fournit un mélange de dérivés S-substitué **17** (45 %) et N-substitué **18** (55 %).

Les microanalyses élémentaires des dérivés décrits ont donné des résultats en accord avec les pourcentages théoriques. Les détails expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

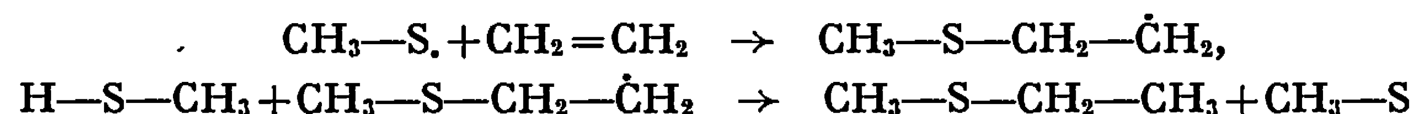
(1) M. Robba, G. Doré et M. Bonhomme, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 256.
(2) M. Polonowski et H. Schmitt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 616.

(*Faculté de Pharmacie,*
1, *rue Vaubénard,*
14-*Caen, Calvados*
et *Laboratoire de Chimie,*
École Polytechnique,
17, *rue Descartes,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition radicalaire de thiols sur les α et β-pinènes en présence de peroxyde de di-t-butyle comme agent amorçeur.* Note (*) de M[me] **Andrée Gaiffe** et M. **Jean Castanet**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans cette Note, les auteurs étudient la réaction d'addition de certains thiols : acide thioglycolique, thioglycol, acide thiolactique, thiophénol, thioglycolate de méthyle, acide thioacétique sur les α et β-pinènes en présence de peroxyde de di-*t*-butyle. Ils obtiennent les composés d'addition attendus avec des rendements acceptables.

Parmi les nombreuses molécules organiques capables de se fixer sur la liaison éthylénique des oléfines, les thiols s'additionnent avec en général de bons rendements. Les amorçeurs le plus souvent utilisés sont le rayonnement ultraviolet, parfois la lumière solaire ou bien les peroxydes organiques. Cette propriété fut mise en évidence pour la première fois par Ashworth et Burkhardt ([1]) dans l'addition du thiophénol au styrène. Un amorçage par différentes sources radicalaires fut alors observée dans un grand nombre de systèmes. Ceci en plus de la direction « anormale » de l'addition fit penser que l'on était en présence d'un phénomène radicalaire en chaîne. La probabilité pour qu'il s'agisse de réactions radicalaires fut suggérée en premier par Burkhardt en 1934 ([2]) et Kharasch en 1938 ([3]) proposa le mécanisme suivant maintenant adopté :

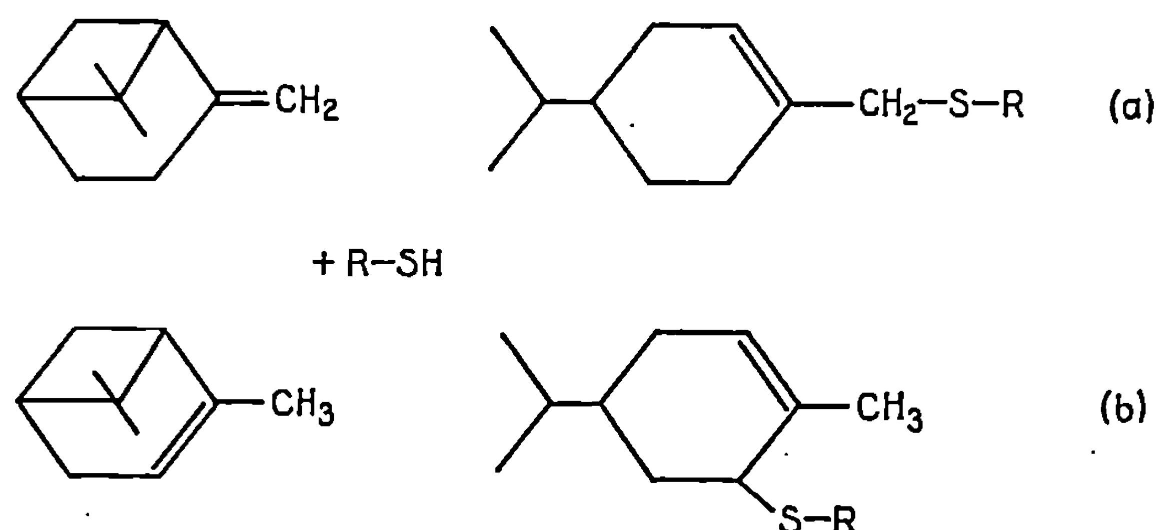


$$CH_3—S^{\cdot} + CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_3—S—CH_2—\dot{C}H_2,$$
$$H—S—CH_3 + CH_3—S—CH_2—\dot{C}H_2 \rightarrow CH_3—S—CH_2—CH_3 + CH_3—S$$

L'addition comme le déplacement sont exothermiques rendant ainsi la réaction en chaîne plus rapide.

Au point de vue de la réactivité, Walling ([5]) montra que le radical thiyl est un très fort accepteur d'électrons attaquant les points de haute densité électronique.

En ce qui concerne l'addition de thiols aux α et β-pinènes, la réaction générale pourra s'écrire comme suit :



Nous avons fait réagir successivement sur les α et β-pinènes :

1. l'acide thioglycolique;
2. le thioglycol;
3. le thiophénol;
4. l'acide thiolactique;
5. l'acide thioacétique;
6. le thioglycolate de méthyle.

TABLEAU I.

N°	R.	Produits d'addition.	Rdt %.
1 *a*.....	CH_2—COOH	Acide (P-menthène-1) 7 yl-thioéthanoïque	25
1 *b*.....		Acide (P-menthène-1) 6- yl-thioéthanoïque	12
2 *a*.....	—CH_2—CH_2OH	(P-menthène-1) 7 yl, thio-2 éthanol	27
2 *b*.....		(P-menthène-1) 6 yl, thio-2 éthanol	9
3 *a*.....	⬡	(phényl-thio) 7, *p*-menthène-1	24
3 *b*.....		(Phényl-thio) 6, P-menthène-1	14
4 *a*.....	—CH(CH_3)(COOH)	Acide (P-menthène-1) 7 yl, thio-2 propanoïque	20
4 *b*.....		Acide (P-menthène-1) 6 yl, thio-2 propanoïque	12,4
5 *a*.....	—C(CH_3)=O	Acétate de S (P-menthène-1) 7 yle	81
5 *b*.....		Acétate de S (P-menthène-1) 6 yle	53
6 *a*.....	CH_2—$COOCH_3$	(P-menthène-1) 7 yl, thioéthanoate de méthyle	50
6 *b*.....		(P-menthène-1) 6 yl, thioéthanoate de méthyle	30

TABLEAU II.

N°	Formule générale.	Masse (g).	É (°C/mmHg).	$n_D^{22°}$.
1 *a*.......	$C_{12}H_{20}O_2S$	228	137/15	1,5159
1 *b*.......			192/21	1,5192
2 *a*.......	$C_{12}H_{22}OS$	214	122/12	1,5152
2 *b*.......			142/12	1,5242
3 *a*.......	$C_{16}H_{22}S$	246	184/13	1,5708
3 *b*.......			184/12	1,5879
4 *a*.......	$C_{13}H_{22}O_2S$	242	137/15	1,9250
4 *b*.......			143/16	1,4929
5 *a*.......	$C_{12}H_{20}OS$	212	141/13	1,5100
5 *b*.......			132/13	1,5075
6 *a*.......	$C_{13}H_{22}O_2S$	242	184/12	1,5029
6 *b*.......			164/14	1,5035

Les composés d'addition obtenus ainsi que leurs constantes physiques sont consignés dans les tableaux I et II.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant, nous introduisons le pinène (0,1 mole) et le réactif (0,1 mole), nous y ajoutons quelques gouttes de peroxyde de di-*t*-butyle pour amorcer la réaction. Nous maintenons le mélange réactionnel au reflux pendant 8 h. Après refroidissement, on traite par une solution aqueuse d'une petite quantité d'hydrosulfite de sodium afin d'éliminer le peroxyde qui n'aurait pas été décomposé.

La solution organique est décantée, séchée, et soumise à une distillation fractionnée afin d'isoler le composé d'addition.

Les rendements donnés sont certainement inférieurs à ce que l'on pouvait espérer. En effet, nous avons observé lors de la distillation une décomposition thermique des produits formés, ceci dans la plupart des cas. Les rendements indiqués sont ceux obtenus en produit pur. Les composés obtenus étaient tous colorés, soit jaunes, soit rouges.

Nous constatons que les rendements en composés d'addition sont toujours plus faibles pour l'α-pinène que pour le β-pinène. Ceci est certainement dû au fait que l'empêchement stérique est plus intense dans le cas de l'α-pinène que dans celui du β-pinène.

Pour tous les composés obtenus, l'étude des spectres RMN permet d'affirmer sans ambiguïté que les « adduits » ont bien les formules proposées (*a*) et (*b*). L'ouverture du pont cyclobutanique a donc bien eu lieu dans tous les cas.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) F. Ashworth et G. N. Burkardt, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 1791.
(2) G. N. Burkhardt, *Trans. Faraday Soc.*, 30, 1934, p. 18.
(3) M. S. Kharasch, A. T. Read et F. R. Mayo, *Chemistry and Industry*, 57, 1938, p. 752.
(4) C. Walling, D. Seymour et K. B. Wolfstirn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2559.

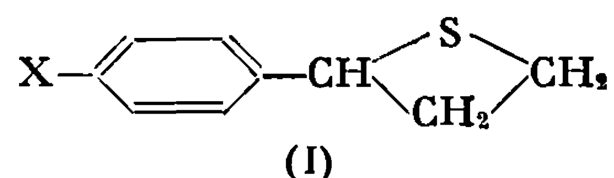
(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
Faculté des Sciences de Paris,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de synthèse des aryl-2 thiétannes.* Note (*) de Mme Catherine Schaal, présentée par M. Georges Champetier.

Cette nouvelle méthode de synthèse du phényl-2 thiétanne à partir de la β-bromopropiophénone peut être généralisée et permet d'obtenir les parahalogéno, paraméthoxy et paraméthyl phényl-2 thiétannes, intéressants pour leurs caractéristiques RMN.

Dans le cadre d'une étude d'hétérocycles à quatre atomes, il se révélait important de comparer les propriétés des aryl-2 thiétannes à celles des aryl-2 oxétannes déjà décrits par ailleurs ([1]).

La première synthèse essayée pour obtenir le phényl-2 thiétanne (I, X = H) et ses dérivés (I, X = CH_3, CH_3O, Cl, Br) :



(I)

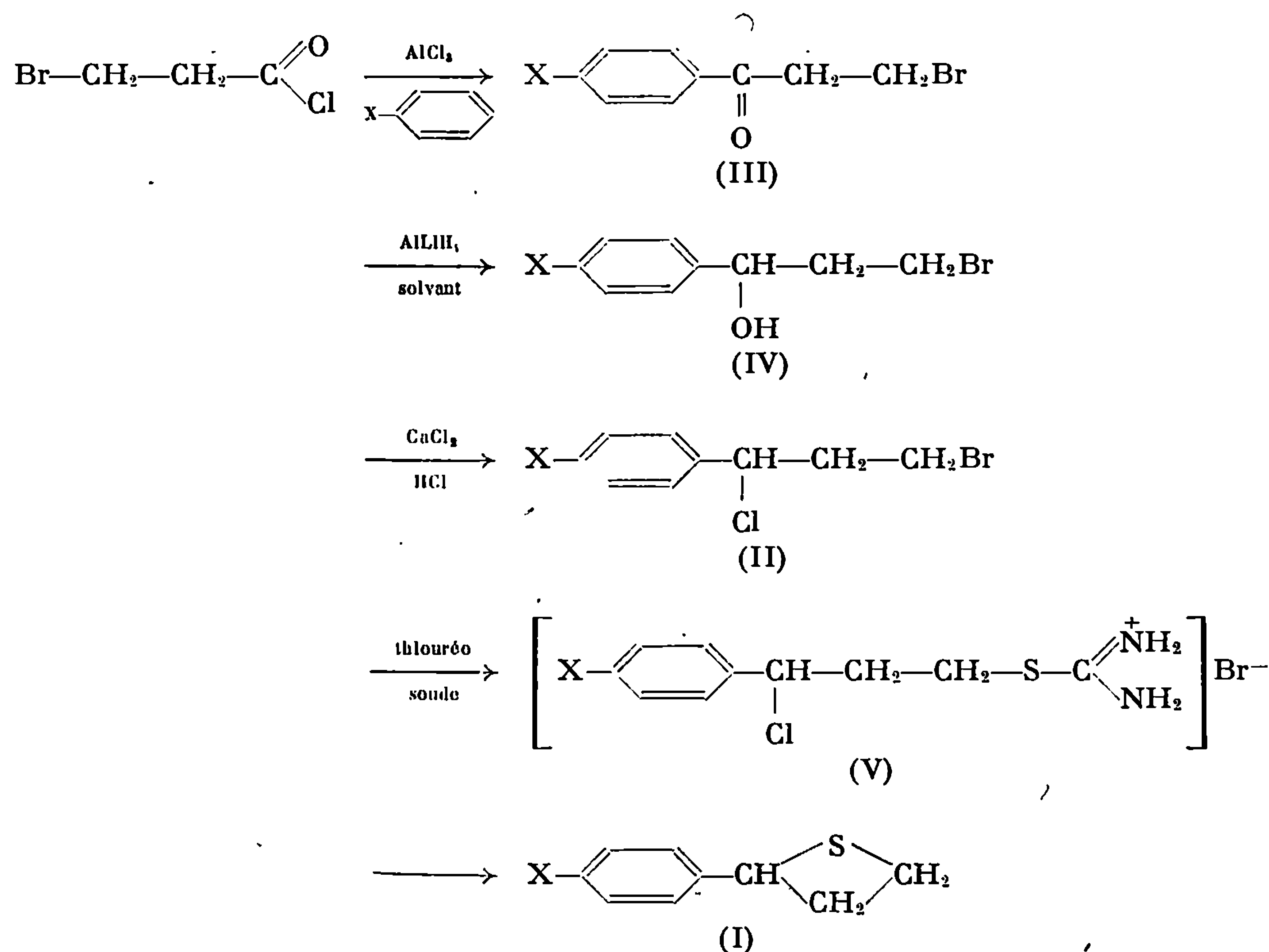
consiste à partir du chloro-3 phényl-1 propanol-1 [qui permet également d'obtenir le phényl-2 oxétanne ([2])] et à faire agir la thiourée, réactif qui avait permis à Kienle ([3]) d'obtenir le thiétanne. Mais le rendement en phényl-2 thiétanne reste très faible, malgré les modifications apportées au mode opératoire.

Aussi avons-nous mis au point une deuxième méthode de synthèse, à partir du bromo-3 chloro-1 phényl-1 propane (II). En effet, Étienne et Soulas ([4]) avaient montré que le méthyl-2 thiétanne pouvait être préparé avec de bons rendements (70 %) à partir du dichloro-1.3 butane; mais la réaction du dichloro-1.3 phényl-1 propane sur la thiourée en présence de soude conduit essentiellement à un alcool chloré à côté de la formation en très petite quantité de phényl-2 thiétanne. Aussi, l'utilisation d'un dérivé chlorobromé s'est révélée indispensable; la plus grande polarisabilité de l'atome de brome permet la formation unique et rapide du bromure d'isothiouronium (V) [Bordwell et Pitt ([5])], qui est traité simultanément par une solution de soude au reflux. Le rendement en phényl-2 thiétanne atteint alors 30 %.

Cette méthode est applicable à la préparation des aryl-2 thiétannes substitués selon le schéma suivant.

La réduction des bromopropiophénones substituées (III, X = CH_3, Cl, Br) est faite par l'aluminohydrure de lithium dans l'éther sauf lorsque le substituant X est le groupement méthoxy. Dans ce cas, la densité électronique du carbonyle est trop forte et, pour obtenir le bromo-3 méthoxy-4'

phényl-1 propanol-1 (IV, $X = CH_3O$), il faut opérer dans la pyridine. Nous avons déjà observé ce phénomène lors de la réduction de la chloro-3 méthoxy-4′ propiophénone [1].



Le bromo-3 méthoxy-4′ phényl-1 propanol-1 (IV, $X = CH_3O$) est très sensible à la chaleur et ne peut être purifié par distillation; il en est de même du bromo-3 chloro-1 méthoxy-4′ phényl-1 propane (II, $X = CH_3O$) qui, lors de la distillation, se décompose en subissant une déshydrohalogénation.

Dans tous les autres cas, les composés intermédiaires sont purifiés par distillation ou recristallisation et les aryl-2 thiétannes (I) doivent être distillés et conservés sous atmosphère inerte.

Les aryl-2 thiétannes obtenus présentent en spectrographie infrarouge la bande caractéristique du cycle thiétanne à $8,5 \pm 0,1\ \mu$.

Étude RMN du phényl-2 thiétanne. — L'examen du spectre de résonance magnétique nucléaire du phényl-2 thiétanne (I, $X = H$) montre aux champs les plus faibles les signaux des protons aromatiques ($\delta = 7,25.10^{-6}$). Ensuite on trouve le triplet du proton voisin du groupement aromatique, centré à environ $4,8.10^{-6}$. C'est la partie X d'un système ABX dégénéré ($J_{AX} + J_{BX} = 15$), ce qui est en accord avec les constantes de couplage des thiétannes données par Lozac'h [6] ($J_{cis} = 8,9$; $J_{trans} = 6,3$). Enfin vers les champs les plus forts, entre 3,3 et $2,7.10^{-6}$, on obtient un massif complexe correspondant aux protons CH_2 en α et β du soufre. Ce massif unique des protons CH_2 en α et β du soufre est signalé par Searles [7]

lors de l'étude des petits hétérocycles soufrés et oxygénés non substitués. La comparaison des spectres RMN du phényl-2 thiétanne et du phényl-2 oxétanne VI (tableau) montre un net déplacement des signaux des protons en α du soufre vers les champs forts. Ce glissement est à rapprocher de celui constaté par Brown, Iqbal et Owen [8] lors d'une étude comparative de dérivés oxygénés et soufrés non cycliques.

TABLEAU

(I) (X = H). (IV)

Déplacements chimiques (δ.10^{-6})	CH.	CH_2 (α).	CH_2 (β).
Phényl-2 oxétanne (VI)	5,6 (t)	4,8-4,2 (m)	3,2-2,5 (m)
Phényl-2 thiétanne (I)	4,8 (t)	3,3-2,7 (m)	3,3-2,7 (m)

L'étude détaillée RMN de tous les composés obtenus sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) (a) J. Seyden-Penne et C. Schaal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3653;
(b) C. Schaal, *Thèse*, Paris, 1968, nº 2435, C. N. R. S.
(2) S. Searles Jr, K. A. Pollart et E. F. Lutz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 948.
(3) R. N. Kienle, U. S. Pat., nº 2.766.256, 1956.
(4) Y. Étienne et R. Soulas, *Helerocyclic compounds with three and four membered rings*, A. Weisberger editor, Interscience 1964, p. 685.
(5) Bordwell et Pitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 572.
(6) R. Lozac'h et B. Braillon, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 340.
(7) H. S. Gutowsky, R. L. Rutludge, M. Tamres et S. Searles *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4246.
(8) E. D. Brown, S. M. Iqbal, et L. N. Owen, *J. Chem. Soc.*, 1966, (C), p. 415.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'ouverture des cyclopropylcétones par l'acide polyphosphorique.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Conia** et **Philippe Amice**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

On étudie l'action de l'acide polyphosphorique sur diverses cyclopropylcétones; le résultat essentiel est l'ouverture du cycle cyclopropanique, mais les produits formés : énones, acétals internes, etc. dépendent curieusement de la structure des cétones de départ.

Comparativement aux nombreux travaux consacrés au comportement acide des alcools cyclopropaniques et au réarrangement homoallylique en général, on a peu étudié l'action des acides sur les cyclopropylcétones. On notera cependant que les publications déjà anciennes traitent de l'ouverture du cycle en C_3 de phénylcyclopropylcétones par action de l'acide toluène-sulfonique [*voir* par exemple ([1])] et, qu'au cours de nos travaux, est paru un mémoire traitant de la transformation, par action de l'acide sulfurique, de cyclopropylcétones en cations oxa-1 cyclopentène-1 yles ([2]).

Suite à une étude récente sur la préparation des cyclopenténones par action de l'acide polyphosphorique (APP) sur les esters d'acide non saturés ([3]) et sur l'isomérisation des alcoylidène-2 cyclanones en alcoyl-2 cyclène-2 ones ([4]), nous rapportons ici quelques résultats concernant le comportement de cyclopropylcétones vis-à-vis de l'APP.

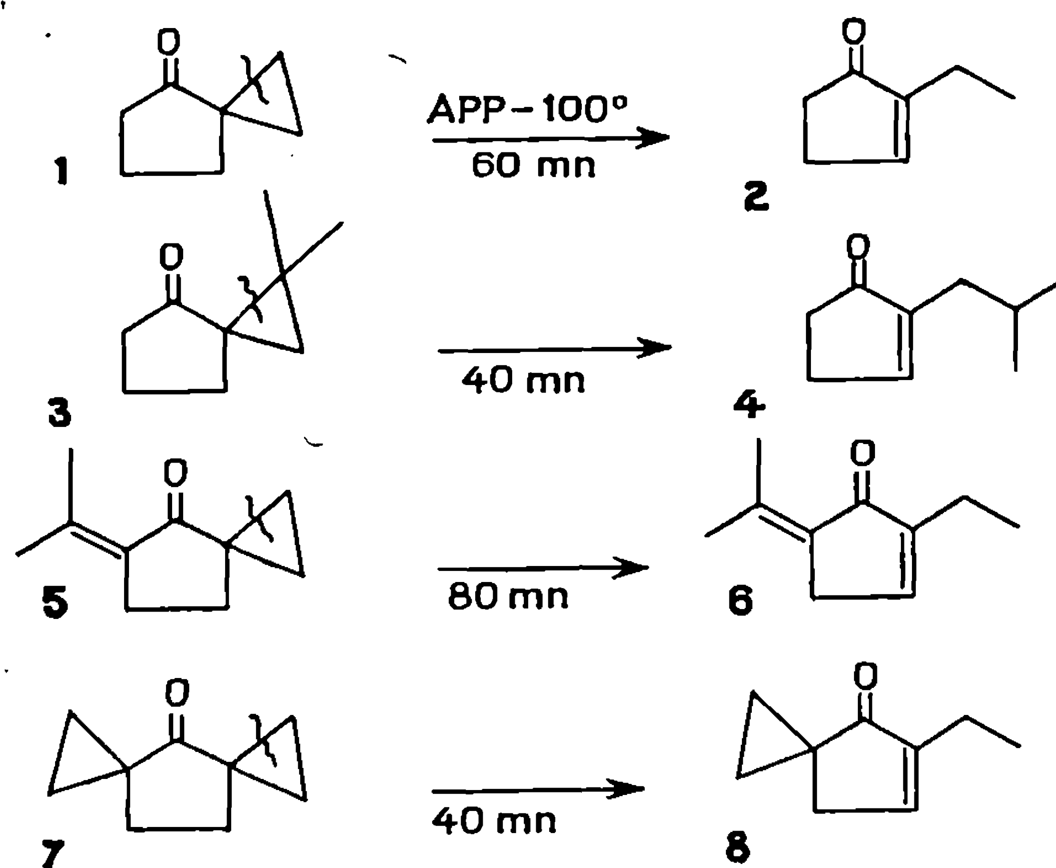
Les expériences consistent simplement à chauffer à 100° pendant des temps différents le mélange homogène de la cyclopropylcétone (10 %) et d'APP (90 %), puis à reprendre par l'eau, extraire par l'éther et, après distillation du solvant, à examiner le produit de la réaction, par chromatographie en phase vapeur, par spectrométrie infrarouge, ultraviolette et de RMN.

Ces résultats apparaissent à première vue incohérents; mais c'est, semble-t-il, la diversité des produits formés selon les structures des cyclopropylcétones qui, au stade actuel, fait l'intérêt de ces travaux.

Au moins trois types de produits, en dehors de ceux nés d'une résinification toujours notable, semblent pouvoir être obtenus dans le traitement des cyclopropylcétones par l'APP, et les exemples ci-après sont classés justement en fonction du type de produit formé dans la réaction, ou tout au moins isolé après hydrolyse.

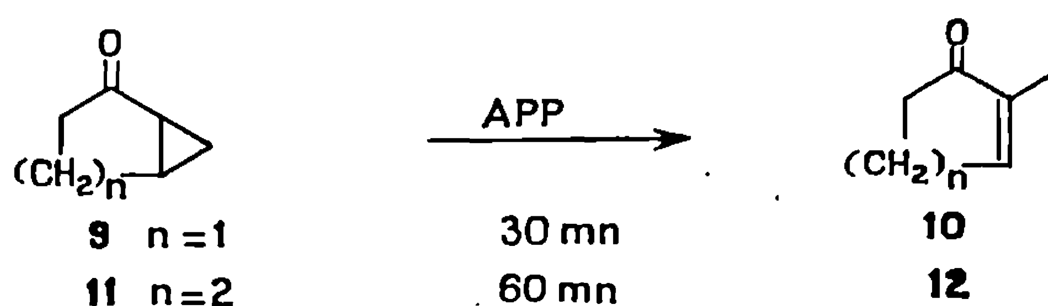
1° Les cétones suivantes : spiro-[2.4] heptanone-4 (1), diméthyl-1.1 spiro-[2.4] heptanone-4 (3), isopropylidène-5 spiro-[2.4] heptanone-4 (5) et dispiro-[2.1.2.2] nonanone-4 (7) conduisent respectivement, à côté de produits résineux, à l'éthyl-2 cyclopentène-2 one-1 (2) (25 %), l'iso-

butyl-2 cyclopentène-2 one-1 (4) (57 %), l'éthyl-2 isopropylidène-5 cyclopentène-2 one-1 (6) (33 %) et l'éthyl-5 spiro-[2.4] heptène-5 one-4 (8) (13 %) :



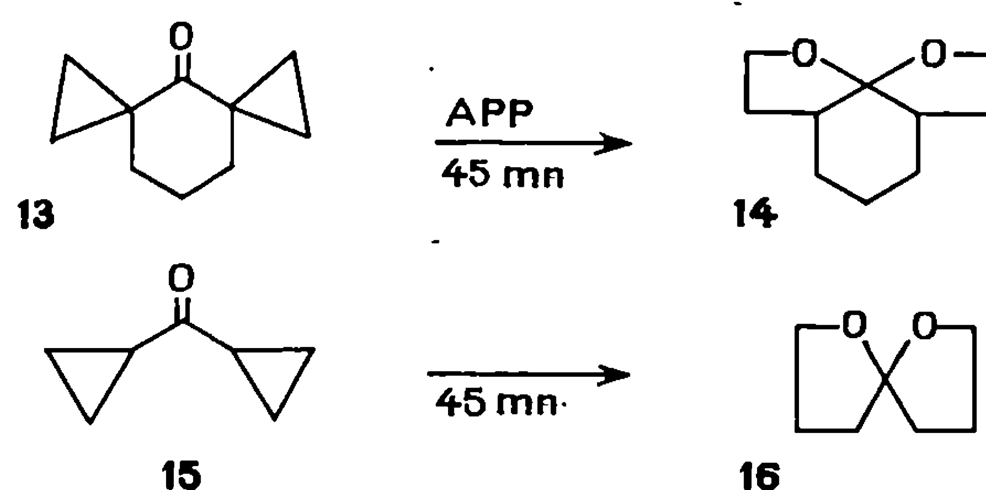
Il y a donc, par protonation du même carbone β du cycle en C_3, ouverture de celui-ci suivie de la naissance, via un carbocation nécessairement en α du carbonyle, d'une double liaison endocyclique. Le groupe isopropylidène dans la cétone 5 ne contrarie pas le phénomène ; à partir de la cétone 7, les deux cycles en C_3 sont ainsi vraisemblablement ouverts successivement, mais seul le produit du premier stade 8 semble échapper au moins partiellement à la résinification.

2° La bicyclo-[3.1.0] hexanone-2 (9) et la bicyclo-[4.1.0] heptanone-2 (11), donnent, par réaction avec l'APP, la cyclénone correspondante méthylée en 2 : la méthyl-2 cyclopentène-2 one-1 (10) (37 %) et la méthyl-2 cyclohexène-2 one-1 (12) (48 %), toutes deux identifiées par comparaison avec des échantillons authentiques.



Interviendrait donc la même protonation du cycle en C_3, avec sa rupture, ici, en position βγ par rapport au carbonyle, donnant naissance cette fois, via un carbocation favorisé parce qu'en β du carbonyle, à la méthyl-2 cyclénone.

3° Le comportement de la dispiro-[2.1.2.3] décanone-4 (13), dans sa réaction avec l'APP, cst très différent de celui de la cétone homologue inférieure 7. A côté de produits résineux, c'est un acétal interne, vraisemblablement engendré lors de l'hydrolyse, qui est isolé : le dioxa-2.1.2 tricyclo-[7.3.0.$0^{1,5}$] dodécane (14) (61 %). Cette structure s'appuie sur les spectres infrarouge et de RMN, et sur leur comparaison avec ceux du produit obtenu dans les mêmes conditions, mais en bien plus faible quantité (5 %), à partir de la bicyclopropylcétone (15) : l'oxétone 16, composé déjà décrit et que nous avons également obtenu par voie univoque (5)



Les spirocétones 1, 7, 13 ont été préparées selon [6], la spirocétone diméthylée (3) a été obtenue selon [7] et les bieyelopropylcétones 9 et 11 furent synthétisées en effectuant la réaction de Simmons et Smith sur les cyclopenténone et cyclohexénone selon [8]. Quant à l'isopropylidènespirocétone 5, elle a été préparée par condensation de la cétone 1 avec l'acétone, en présence de CH_3ONa; ses caractéristiques spectrales sont : $\lambda_{max}^{isooct.}$ 249 nm (ε = 12 000); infrarouge [9] : 1697 et 1641 cm^{-1}; RMN [10] : 2,04 (s) et 1,79 (s) (méthyles de l'isopropylidène); 1,00 et 0,73 (deux multiplets symétriques du type A_2B_2) (protons cyclopropaniques).

A titre indicatif, les caractéristiques des produits obtenus non encore décrit [11] sont données ci-dessous :

4 : $\lambda_{max}^{isooct.}$ 228 nm (ε = 7 500). Infrarouge [9] : 1700 et 1624 cm^{-1}. RMN [10] : 7,24 (m) (H oléfinique) et 1,06 (d, J = 7 Hz) (méthyles). DNP (méthanol) : F 157-158°.

6 : $\lambda_{max}^{isooct.}$ 248 nm (ε = 9 800). Infrarouge [9]. 1688, 1636 et 1623 cm^{-1}. RMN [10] : 6,92 (m) (H oléfinique), 2,99 (m) (méthylène du cycle), 2,25 (s) et 1,83 (s) (méthyles de l'isopropylidène), 1,07 (t, J = 7,5 Hz) (méthyle d'éthyle).

8 : $\lambda_{max}^{isooct.}$ 220,5 nm (ε = 8 900). Infrarouge [9] : 1703 et 1631 cm^{-1}. RMN [10] : 7,24 (m) (H oléfinique), 2,58 (d, J = 2 Hz) (méthylène du cycle cyclopentanonique), 1,94 (q, J = 7 Hz) (CH_2 d'éthyle), 1,07 (t, J = 7 Hz) (méthyle), 1,01 et 0,80 (deux multiplets du type A_2B_2) (protons cyclopropaniques).

14 : Infrarouge (9) : 2 927, 2 883, 2 855, 1447, 1103, 1040, 1024, 982 et 891 cm^{-1}. RMN (10) : 3,78 ($^{3}CH_2$ et $^{11}CH_2$), 2,10 à 1,80 ($^{4}CH_2$ et $^{10}CH_2$), 1,80 à 1,60 (^{5}CH et ^{9}CH), 1,46 ($^{6}CH_2$, $^{7}CH_2$ et $^{8}CH_2$).

(*) Séance du 14 septembre 1970.

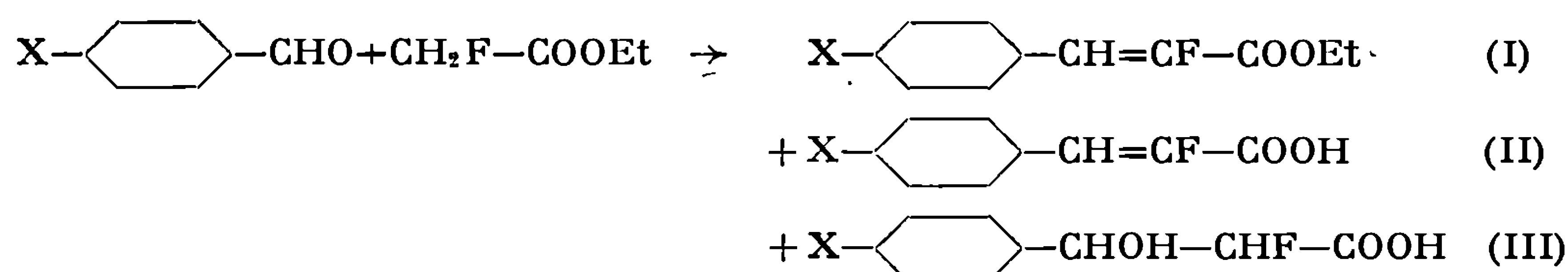
(1) H. M. WALBORSKY et L. PLONSKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2138.
(2) C. U. PITTMANN Jr et S. P. MC MANUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5915.
(3) J. M. CONIA et M. L. LERIVEREND, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2101 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970 (sous presse).
(4) J. M. CONIA et P. AMICE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3327 et 1970 (sous presse).
(5) H. HART et O. E. CURTIS Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 112.
(6) P. LERIVEREND et J. M. CONIA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 116 et 121.
(7) D. H. MARR et J. P. STOTHERS, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 225.
(8) J. C. LIMASSET, P. AMICE et J. M. CONIA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3981.
(9) Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans le tétrachlorure de carbone.
(10) Les spectres de RMN ont été enregistrés avec un spectromètre « Varian A-60 », avec le TMS comme référence interne et CCl_4 comme solvant; les signaux sont donnés dans l'échelle δ (parties par million); on note s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quartet, m : multiplet.
(11) Les analyses de tous les produits nouveaux ici décrits ont donné des chiffres satisfaisants.

(*Laboratoire d'Étude des Carbocycles,*
Bât. 490,
Faculté des Sciences,
Université de Paris-Sud,
91-*Orsay,*
Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme et stéréochimie de la réaction de Darzens entre un aldéhyde aromatique et l'ester fluoracétique.* Note (*) de M. **Elias Elkik** et Mme **Charlette Francesch**, transmise par M. Henri Normant.

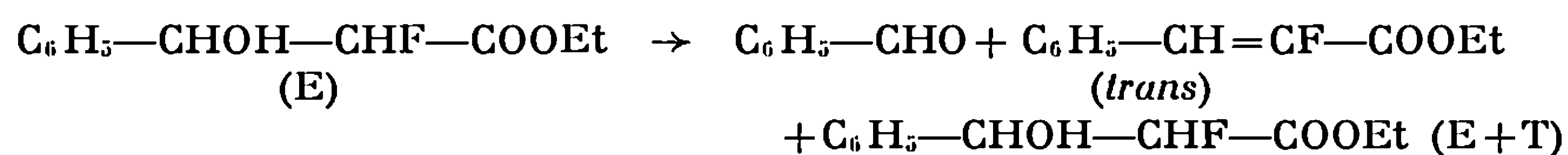
La réaction de Darzens entre un aldéhyde aromatique et l'ester fluoracétique fournit, dans une première étape, des esters (et acides) α-fluoro β-hydroxylés. Ces esters ont été isolés et leur stéréochimie étudiée. La réversibilité de la réaction de Darzens, au cours de cette première étape, a été démontrée.

Dans une publication antérieure ([1]) sur la réaction de Darzens, entre un aldéhyde aromatique et le fluoracétate d'éthyle, nous avions signalé l'obtention d'un produit secondaire : l'acide α-fluoro β-hydroxydihydrocinnamique (III), les produits principaux étant l'ester α-fluorocinnamique *trans* (I) et l'acide correspondant (II) :



En RMN (H et F), l'acide (III) apparaît comme un diastéréoisomère pur. Il ne se déshydrate pas dans des conditions douces, que le milieu soit acide ou basique. Nous lui avons attribué, de ce fait, la conformation érythro, et les résultats obtenus par la suite semblent confirmer cette hypothèse. Nous avons déjà signalé ([1]) que dans des conditions plus énergiques, il se déshydrate en se décarboxylant et conduit à un mélange de β-fluorostyrènes où l'isomère *trans* prédomine. Cette dernière réaction doit donc procéder par deux mécanismes différents : concerté ou en deux étapes. Son étude est en cours.

Pour X = H, l'acide (III) a été estérifié par l'alcool absolu à température ordinaire. Le spectre RMN (F) de l'ester obtenu est très voisin de celui de l'acide et correspond à un seul diastéréoisomère. Cet ester a été remis en présence d'éthylate de sodium, dans l'éther, dans les conditions de la réaction de Darzens. Le mélange réactionnel a été acidifié au bout de 4 h. Nous avons pu y mettre en évidence la présence d'aldéhyde benzoïque, d'ester α-fluorocinnamique *trans* et d'esters β-hydroxylés érythro et thréo :



Cette réaction mettait en évidence la réversibilité de la première étape de la condensation de Darzens dans le cas des dérivés fluorés.

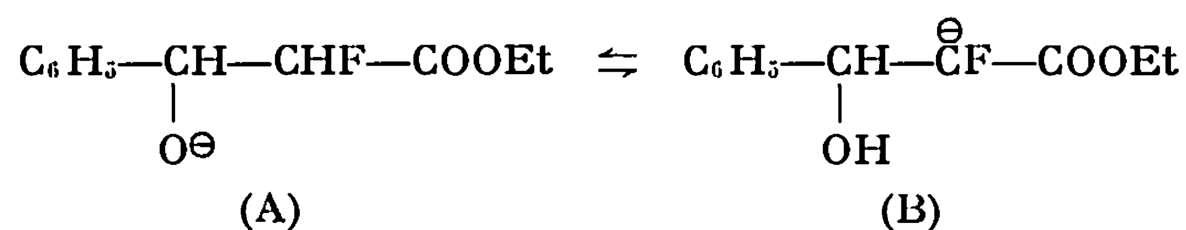
Ces esters β-hydroxy α-fluorés, produits intermédiaires dans la réaction de Darzens, avaient déjà été isolés par Martynov ([2]). Mais, à notre connaissance, il n'en avait pas étudié la stéréochimie. Nous les avons préparés suivant la technique déjà décrite par l'un de nous ([3]), mais en interrompant la réaction au bout de 15 mn, par hydrolyse acide à — 20°. Ce mode opératoire semble donner de meilleurs rendements en esters β-hydroxylés que celui décrit par Martynov. Le tableau suivant résume quelques résultats expérimentaux concernant ces esters :

TABLEAU.

p-X—C_6H_4—CH_a(OH)—CH_bF—CO_2R.

X.	R		Rdt %.	% dans le mélange.	Φ (10^{-6}).	J_{H_a-F} (Hz).	J_{H_b-F} (Hz).	É (°C).
H	R = Et	T.........	40	68	199	17,3	49	108-116
		E.........	18	32	204	22	49	0,5 mm Hg
	R = H	T.........	12	50	200	19,4	49	–
		E.........	12	50	205	25,4	48	
CH_3O	R = Et	T.........	28	50	197	18,3	49,4	145-150
		E.........	18	32	201	22	49,4	0,5 mm Hg
	R = H	T.........	7	32	198	19,7	50,8	–
		E.........	16	68	203	24,7	48	

Pour X = H, les esters T + E ainsi préparés sont exempts d'esters cinnamiques, et isolés par distillation. Afin de suivre leur évolution dans le milieu réactionnel nous les avons remis en présence d'alcoolate dans l'éther. Des prélèvements, passés en RMN du fluor, ont permis de constater que l'isomère E disparaît plus lentement que le T. Ainsi, au bout de 3 h 15 mn, la proportion d'ester érythro a diminué du tiers de sa valeur initiale, celle du thréo de plus de la moitié. Au bout de 6 h 30 mn, les esters β-hydroxylés ont totalement disparu, et, comme ester α-fluorocinnamique, on ne trouve que l'isomère *trans*. Ce dernier ne semble pas provenir uniquement de la déshydratation de l'ester thréo initial. En effet, on peut admettre, qu'en présence d'éthylate, les esters β-hydroxylés donnent lieu à l'équilibre suivant :

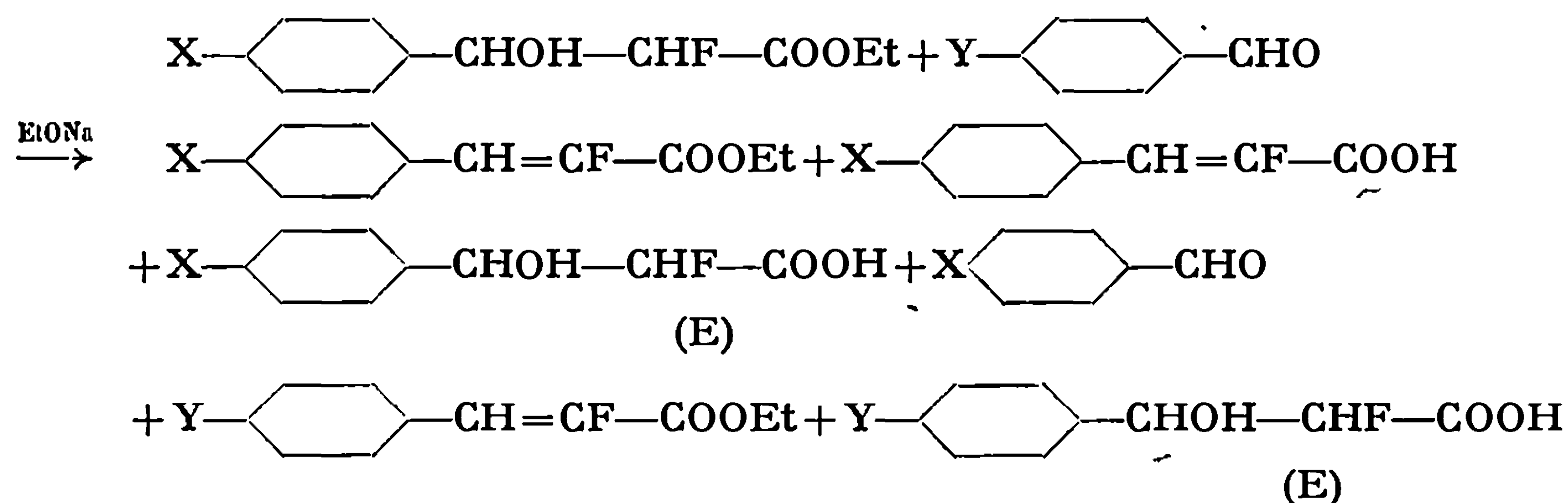


Le carbanion (B) de l'isomère thréo se déshydrate facilement en ester cinnamique *trans*. Celui de l'érythro doit d'abord s'épimériser.

Une autre possibilité d'évolution de l'ester E en fluorocinnamique *trans* est la dissociation de l'alcoolate (A) (rétro-Darzens) donnant les produits

de départ qui se recombineraient en fournissant un mélange plus riche en ester T.

Afin de mettre en évidence cette réversibilité nous avons placé les esters β-hydroxylés en présence d'un aldéhyde plus réactif, et dans les conditions de la réaction de Darzens. Les résultats peuvent être schématisés ainsi :



A côté de ces produits, on retrouve un peu de l'aldéhyde en Y, ainsi que l'alcool et l'acide correspondants (Cannizzaro).

Ces réactions ont été effectuées en prenant pour $X = H$, $Y = Cl$, et pour $X = CH_3O$, $Y = H$. Dans ce dernier cas, le rendement en produits de condensation correspondant à l'aldéhyde $Y—C_6H_4—CHO$, par rapport aux esters de départ est de l'ordre de 23 %.

Des résultats plus détaillés seront exposés dans un Mémoire ultérieur, et comparés à ceux obtenus par différents auteurs avec les dérivés chlorés qui évoluent, de façon prépondérante, vers la formation de produits glycidiques.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) E. Elkik et C. Francesch, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 443.
(2) V. F. Martynov et coll., *Chem. Abstr.*, 58, 1963, p. 6740 *a*.
(3) E. Elkik, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2258.

*(Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire associé au C.N.R.S.,
24, rue Lhomond,
75-Paris, 5e.)*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la réactivité de surface de fibres de carbone par chromatographie en phase gazeuse.* Note (*) de Mmes COLETTE BELINSKI, CHANTAL DIOT et M. FRANÇOIS-XAVIER LALAU KERALY, présentée par M. Georges Champetier.

Les enthalpies d'adsorption de vapeurs sur la surface de fibres de carbone ont pu être déterminées en appliquant la loi fondamentale de la chromatographie en phase gazeuse, et ont montré le caractère non spécifique de cet adsorbant.

Afin de déterminer la réactivité de surface de fibres de carbone vis-à-vis de différents composés organiques, on a utilisé la méthode de chromatographie gaz-solide, les fibres de carbone étant employées comme phase stationnaire adsorbante.

Cette méthode dynamique permet en effet d'évaluer les enthalpies d'adsorption de molécules sur des corps adsorbants, et de différencier ainsi ces adsorbants suivant leur aptitude à donner des interactions moléculaires spécifiques ou non spécifiques ([1]). Il existe une relation entre la température de la colonne, la chaleur molaire d'adsorption et le volume de rétention spécifique d'une vapeur sur la phase stationnaire, telle que

$$\mathrm{Log}\,\mathrm{V}g = -\frac{\Delta \mathrm{H}}{\mathrm{RT}} + \mathrm{Cte}.$$

Toutefois cette méthode n'est directement applicable que lorsque les chromatogrammes obtenus présentent des pics étroits et proches de la symétrie. Dans le cas contraire, il est nécessaire de tracer au préalable les isothermes d'adsorption ([1]).

Les fibres de carbone étudiées sont des fibres « Courtauld H. T. » à l'état de livraison.

Les diagrammes de diffraction X de ces fibres présentent des bandes correspondant aux raies (002), (100), (004) et (110) du graphite (*fig.* 1). Ces bandes ne sont pas aussi diffuses que celles des carbones non graphités et font apparaître un léger taux de graphitation, ne dépassant pas 25 % selon le critère proposé par R. E. Franklin ([2]). Ces diagrammes montrent en outre une texture, la rangée réticulaire $\langle 110 \rangle$ étant parallèle à l'axe des fibres.

L'appareillage chromatographique utilisé est un Fractovap « Carlo Erba » modèle C, muni d'un détecteur à conductibilité thermique. A cet appareil a été adapté un enregistreur « Graphirac Sefram » qui permet des vitesses de déroulement de papier rapides, ici de 120 mm/mn. La colonne chromatographique est un tube de « pyrex » en U de 80 cm de long et de 6 mm de

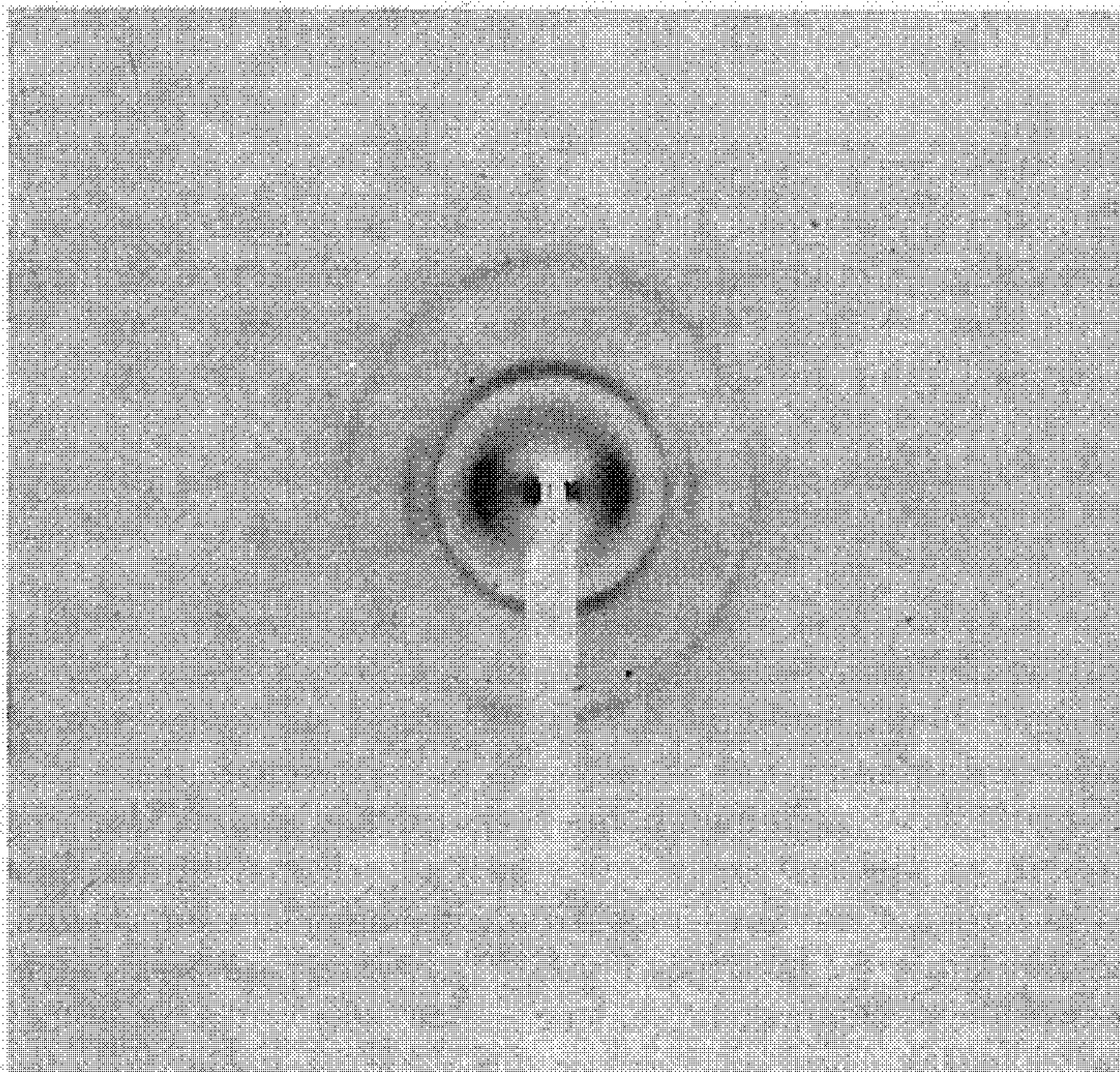


Fig. 1. — Diagramme de diffraction X de fibres « Courtauld H. T ».

diamètre, rempli des fibres de carbone entières. Les adsorbats utilisés sont le tétrachlorure de carbone, la méthyléthylcétone, le dioxanne, le benzène, le thiophène, le méthanol, l'hexane et l'éther isopropylique. Les essais ont été effectués entre 50 et 110°C, le débit étant maintenu constant à la sortie de la colonne quelle que soit la température, à $9{,}6 . 10^{-10}$ m^3/s. Le volume mort de l'appareil a été mesuré en injectant de l'argon.

On a injecté des quantités croissantes des différents adsorbats (de 0,1 à 30 μl). La forme du pic chromatographique évolue avec le volume d'adsorbat et seules les quantités inférieures à 0,5 μl ont permis de tracer des droites $\text{Log}\,Vg = f(1/T)$.

En effet, on peut supposer en première approximation que les fibres de carbone étudiées ont une géométrie cylindrique et qu'elles sont non poreuses. Leur surface spécifique est alors de $0{,}29 . 10^4$ cm^2/g.

En appelant w_m la surface d'une molécule d'adsorbat en couche monomoléculaire [3], on a

$$w_m = \frac{6}{\sqrt{3}}\left(\frac{M}{4\sqrt{2}\,N_A\,\delta}\right)^{\frac{2}{3}},$$

dans laquelle M est la masse moléculaire et δ la densité de l'adsorbat et N_A le nombre d'Avogadro. On peut ainsi calculer le taux de recouvrement, c'est-à-dire le rapport entre la surface occupée par l'adsorbat en couche

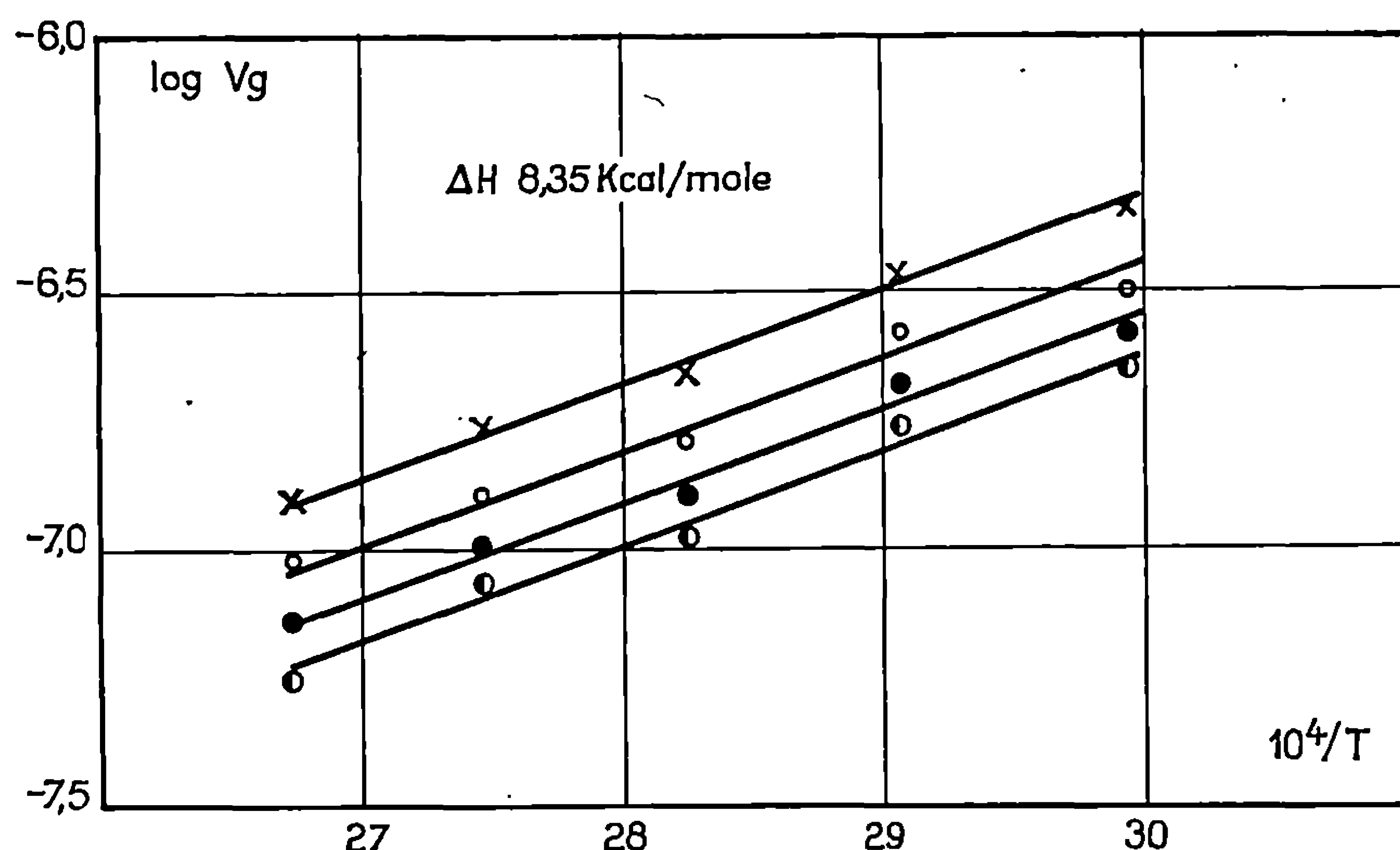


Fig. 2. — Variation de log V*g* en fonction de 1/T pour le tétrachlorure de carbone.

× 0,1 μl; ○ 0,2 μl; ● 0,3 μl; ◐ 0,4 μl.

monomoléculaire et la surface de l'adsorbant. C'est ainsi que pour une injection de 0,1 μl de tétrachlorure de carbone sur les fibres étudiées, dans les conditions opératoires, le taux de recouvrement est de 0,6. Si l'on considère que la surface spécifique réelle des fibres est de trois à quatre fois supérieure à celle calculée géométriquement, on voit que dans tous les cas, on se trouve en présence d'un recouvrement de la surface du carbone par une couche d'adsorbat inférieure à une couche monomoléculaire complète.

Résultats expérimentaux. — Un exemple de la variation de Log V*g* en fonction de 1/T est fournie par la figure 2.

Le calcul du volume de rétention spécifique V*g* à partir du temps de rétention n'a pas été possible dans le cas du méthanol, le temps mesuré étant trop court et entraînant une trop grande incertitude dans les résultats. Pour l'hexane et l'éther isopropylique, la largeur des pics et leur absence de symétrie n'ont pas permis le calcul direct de l'enthalpie d'adsorption.

Pour les autres solvants, les valeurs de ΔH obtenues diffèrent sensiblement de celles publiées récemment par Brooks et Scola [4].

Ces auteurs obtiennent des valeurs de ΔH beaucoup plus faibles (de 3 à 4 kcal/mole environ), pour le toluène, l'aniline et des paraffines, adsorbés sur des fibres « Thornel ». Ces différences de résultats proviennent vraisemblablement de leurs conditions expérimentales, par le fait qu'ils opèrent dans des domaines de taux de recouvrement voisins d'une couche monomoléculaire complète.

Les résultats obtenus ici figurent dans le tableau suivant, ainsi que les valeurs publiées par Kisselev [1] pour les noirs de carbone graphitisés comme adsorbant, dans le domaine des faibles taux de recouvrement :

Solvants.	ΔH (kcal/mole). Fibres Courtauld.	ΔH (kcal/mole). Noirs de carbone graphitisés d'après Kisselev.
Tétrachlorure de carbone	8,3 ± 0,8	9,6
Méthyléthylcétone	8,7 ± 0,9	–
Dioxanne	10,5 ± 1,0	9,8
Benzène	7,7 ± 0,8	9,8
Thiophène	9,1 ± 0,9	9,0

On voit en comparant ces résultats que les fibres de carbone étudiées agissent sensiblement comme un noir de carbone graphitisé ordinaire et peuvent donc être classées parmi les adsorbants non spécifiques, ne comportant en surface ni ions ni groupes actifs.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) A. V. KISSELEV et YA. I. YASHIN, *La chromatographie gaz-solide*, Masson et Cie, Paris, 1969.
(2) R. E. FRANKLIN, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 253.
(3) Y. KUGE et Y. YOSHIKAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 1965, p. 948.
(4) C. S. BROOKS et D. A. SCOLA, *J. Colloid and Interf. Sc.*, 32, n° 4, 1970, p. 561.

(O.N.E.R.A.,
Direction des Matériaux,
29, avenue du Général-Leclerc,
92-Châtillon-sous-Bagneux,
Hauts-de-Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination du moment dipolaire d'une molécule dans un état excité singulet : Application à quelques méthyl indoles.* Note (*) de MM. **Georges Abribat** et **Pierre Viallet**, présentée par M. Georges Champetier.

La détermination du moment dipolaire de l'état excité singulet de plus faible énergie, appliquée à quelques méthyl indoles fait apparaître des différences beaucoup plus importantes entre moment dipolaire de l'état fondamental et moment dipolaire de l'état excité étudié, lorsque la substitution a lieu sur le cycle pyrrolique.

Ainsi que nous l'avions indiqué dans une Note précédente [1], la mesure des déplacements du spectre de fluorescence et de la bande d'absorption associée, lorsque la substance étudiée est dissoute dans une série de solvants de polarité croissante, est utilisée au laboratoire pour atteindre la valeur du moment dipolaire d'une molécule prise dans son état excité singulet de plus faible énergie. La formulation utilisée, dérivée, comme il a été précisé [1], de celle de Kawski [[2], [3]], permet d'atteindre à la fois le module du vecteur moment dipolaire de l'état excité et son orientation par rapport au moment dipolaire de l'état fondamental.

En vue d'une comparaison ultérieure avec divers types de molécules dont les méthyl et diméthyl anilines, nous avons appliqué cette méthode aux composés suivants : N-méthyl indole, 2-méthyl indole, 3-méthyl indole, 5-méthyle indole et 7-méthyl indole, ainsi que quelques diméthyl indoles.

TABLEAU I.

Solvants utilisés.

N°		N°	
1.....	Acétate de butyle	12.....	Heptane
2.....	Acétate d'éthyle	13.....	Hexane
5.....	Cyclohexane	14.....	Méthyl formiate
6.....	Dichloro-1.2 éthane	16.....	Pentanol-1
7.....	Dichlorométhane	17.....	Propanol-1
8.....	Diéthyléther	19.....	Tétrahydrofuranne
9.....	N, N-diméthylformamide	20.....	Triméthyl-2.2.4 pentane
10.....	Dioxanne		

Les mesures ont été effectuées à 25° en cuve étanche, dans des solvants préalablement séchés sur tamis moléculaire, les solutions étant préparées en atmosphère inerte. La distinction entre les bandes ^1L_A et ^1L_B qui se

recouvrent partiellement dans le spectre d'absorption, a pu être effectuée par étude de la polarisation relative de ces transitions, après dissolution du produit étudié dans un film de P. V. A. et étirement de celui-ci.

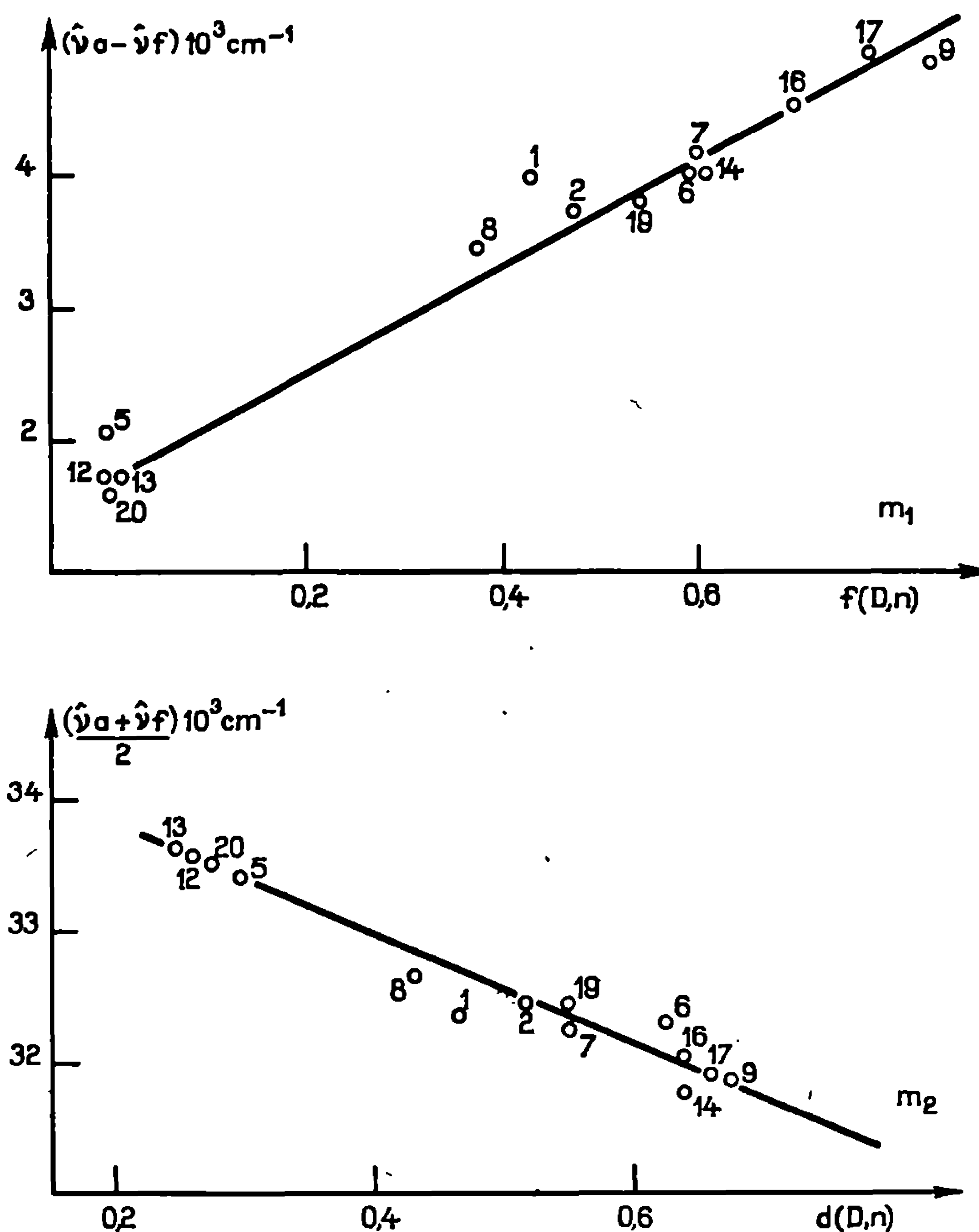


Fig. 1. — Méthyl-3 indole.
Détermination de m_1 et m_2.

Les figures 1 et 2 montrent les variations obtenues pour $\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$ d'une par et $(\tilde{\nu}_A + \tilde{\nu}_F)/2$ d'autre part pour deux des composés étudiés. Les numéros y figurant aux voisinages des points expérimentaux permettent d'identifier les solvants utilisés (tableau I).

TABLEAU II.

Résultats.

	μ_g.	μ_g (±0,2 D).	$\cos(\widehat{\vec{\mu}_e, \vec{\mu}_f})$.	$\widehat{\vec{\mu}_e, \vec{\mu}_f}$ (±10°).
N-méthyl indole............	2,18	3,30	0,662	48°
2- » »	2,49	4,10	0,668	48
3- » »	2,10	3,97	0,602	53
5- » »	2,09 (*)	2,40	0,951	18
7- » »	2,17 (*)	2,60	0,866	30

(*) Valeurs déterminées au laboratoire.

Les pentes des droites expérimentales fournissent par des relations déjà indiquées ([1]) les grandeurs recherchées qui sont rassemblées dans le tableau II.

Ce tableau, ainsi que les figures 1 et 2, montrent de façon très nette, qu'il existe des différences importantes entre état fondamental et état excité singulet lors d'une substitution sur le cycle pyrrolique alors que ces différences sont plus faibles pour une substitution sur le cycle benzénique.

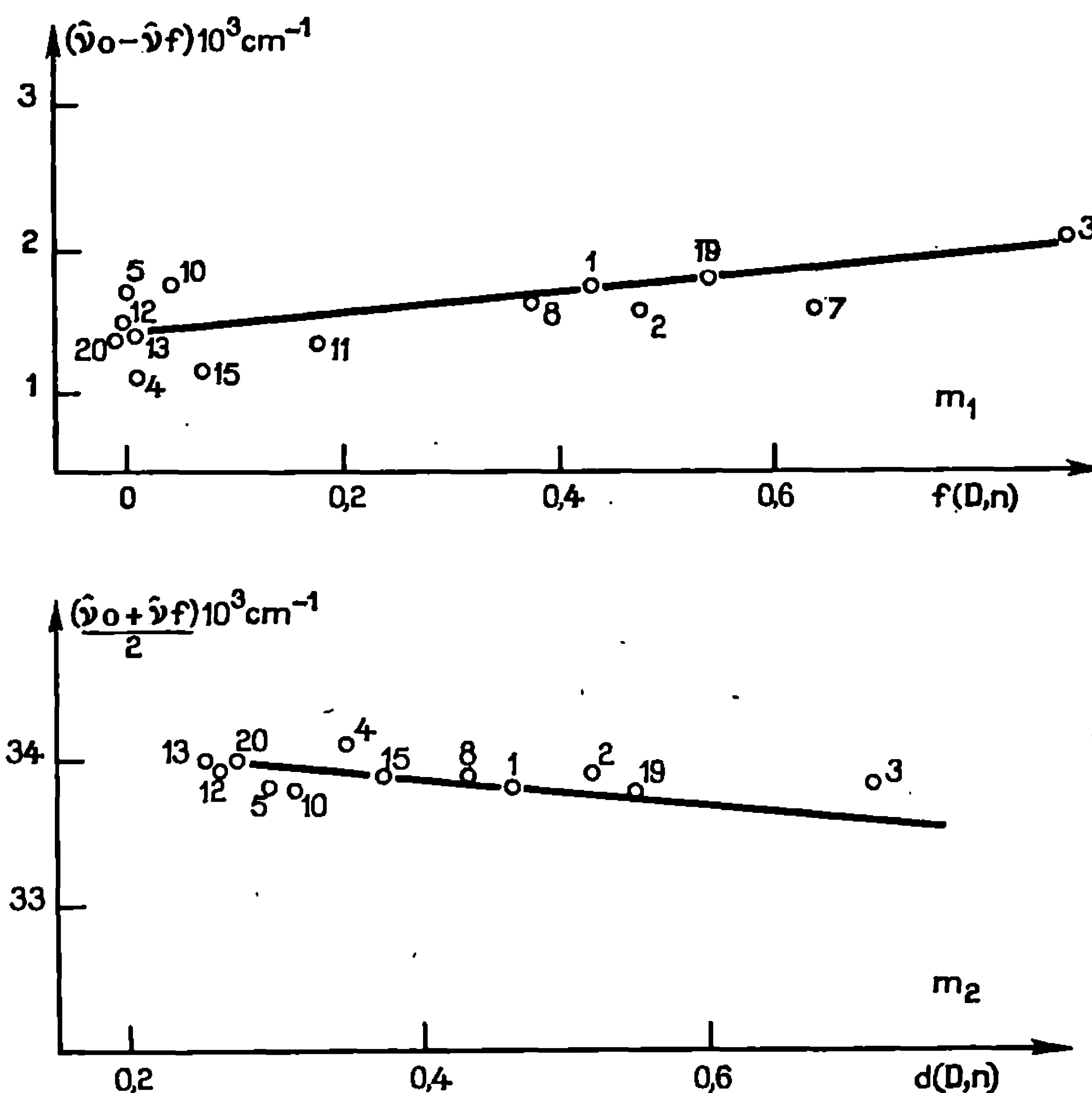


Fig. 2. — Méthyl-7 indole.
Détermination de m_1 et m_2.

On notera que les résultats ci-dessus présentent une lacune due à des difficultés dans l'obtention des produits substitués en 4 et 6. Pour lever cette difficulté nous avons étudié quelques diméthyl indoles convenablement choisis (tableau III).

TABLEAU III.

	μ_g.	μ_e (±0,2 D).	$\cos(\widehat{\vec{\mu}_e, \vec{\mu}_f})$.	$\widehat{\vec{\mu}_e, \vec{\mu}_f}$ (±10°).
1.2-diméthyl indole...........	2,55	3,85	0,659	48°
2.3- » »	2,41	4,05	0,554	56
2.4- » »	2,22	3,40	0,835	33
2.5- » »	2,18	3,01	0,764	40
5.6- » ».............	2,31	3,30	0,704	45

On remarque que la constatation faite plus haut conserve toute sa généralité.

(*) Séance du 5 octobre 1970.

(1) A. CHAMMA et P. VIALLET, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1901.

(2) A. KAWSKI et L. BILLOT, *Acta Phys. Polon.*, 26, 1964, p. 41.

(3) A. KAWSKI, *Acta Phys. Polon.*, 29, 1966, p. 506.

(4) A. L. MAC CLELLAN, *Table of experimental Dipole Moments*, N. H. Freeman Co. 1963.

(*Laboratoire de Chimie physique
C. S. U. de Perpignan,
avenue de Villeneuve,
66-Perpignan,
Pyrénées-Orientales.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude dipolemétrique de la tributylphosphine. Évaluation du moment électrique du doublet du phosphore.* Note (*) de MM. JEAN-PIERRE FAYET, MARC PRADAYROL et PIERRE MAURET, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude chromatographique permet de contrôler le mode d'oxydation de la tributylphosphine. Le moment dipolaire de cette phosphine a pu être mesuré en effectuant la totalité des manipulations en boîte à gants sous argon U. On obtient des valeurs de 1,56 D, 1,60 D, 1,55 D respectivement dans le dioxanne, le benzène et le cyclohexane. On peut attribuer au moment électrique de la paire libre portée par le phosphore, dans la tributylphosphine, la valeur approximative de 1,6 D.

Jusqu'à ces dernières années, dans le calcul des moments dipolaires des molécules, à partir des moments de liaison, on ne faisait pas intervenir, d'une manière explicite, les moments des paires électroniques libres. Ces moments étaient inclus dans les moments de liaison que l'on désignait, pour ce motif, moments « apparents ».

Cette manière de procéder n'est pas sans inconvénient, d'autant que les calculs de mécanique ondulatoire (1) d'une part, certains résultats expérimentaux d'autre part, laissent supposer que ces moments de paires libres peuvent avoir des valeurs importantes.

A ce point de vue, l'étude des molécules du type : PR_3 a paru particulièrement intéressante. En raison de la très faible polarité probable des liaisons P—R (2), on est en droit de penser que le moment moléculaire mesuré est dû, en très grande partie, sinon en totalité, au moment de paire libre du phosphore.

Les moments dipolaires des phosphines ont été mesurés par plusieurs groupes de chercheurs [(2), (3), (4)]; mais les valeurs trouvées ne sont pas cohérentes et s'étalent de 1,49 à 2,4 D. Ces variations étaient-elles dues à une altération du produit ou à l'influence des solvants ? Nous nous sommes attachés dans un premier temps à résoudre ce problème en prenant toutes les précautions expérimentales possibles.

La préparation des solutions a été effectuée en atmosphère d'argon U dans une boîte à gants. Les mesures elles-mêmes ont été réalisées sous atmosphère d'argon U.

Toutes les opérations ont été contrôlées chromatographiquement; la colonne utilisée est une « Réoplex 400 » et les conditions optimales sont les suivantes :

— colonne, 206°C;
— détecteur, 265°C;
— injecteur, 230°C;
— gaz vecteur : He;
— débit : 60 ml/mn.

On a pu vérifier que la tributylphosphine (« Fluka ») livrée en ampoules scellées ne contenait aucune trace de produits d'oxydation, mais que son oxydation par l'air est extrêmement rapide; on a obtenu les mêmes résultats que ceux décrits dans la littérature ([5]) tant au point de vue de la vitesse que du pourcentage relatif de produits formés.

L'analyse de l'échantillon étudié a donné :

	% calculé.	% trouvé.
C	71,24	71,28
H	13,45	13,65
P	15,31	15,00 ; 15,06 ; 15,67

Les spectres infrarouges réalisés, soit avec la tributylphosphine, soit avec les solutions utilisées pour les mesures de moment dipolaire, ne montrent que les bandes d'absorption caractéristiques du produit pur.

Dans ces conditions, les mesures de moment dipolaire de la tributylphosphine ont donné les résultats suivants :

Solvant dioxanne : 25°C.

Tributylphosphine.

$\alpha = 1,46$, $\beta = 0,2$;
$P_{2\infty} = 116,83$, $R_{MD} = 68,24$;
$\mu = 1,56$ D.

Solvant benzène : 25°C.

Tributylphosphine.

$\alpha = 1,22$, $\beta = 0,1$;
$P_{2\infty} = 121,47$, $R_{MD} = 68,24$;
$\mu = 1,60$ D.

Solvant cyclohexane : 25°C.

Tributylphosphine.

$\alpha = 1,17$, $\beta = -0,11$;
$P_{2\infty} = 117,39$, $R_{MD} = 68,24$;
$\mu = 1,55$ D.

Pour le calcul des moments, nous avons employé la méthode de Debye avec l'extrapolation mathématique d'Halverstadt et Kumler.

Les calculs L. C. A. O. donnant des charges à peu près nulles sur le phosphore, le carbone et l'hydrogène ([6]) d'une part, et les différences d'électronégativité de ces divers éléments d'autre part, conduisent à penser que le groupement PR_3 sans le doublet, a un moment très petit ou nul.

Le moment expérimental correspond donc au moment de la paire libre portée par le phosphore, soit environ 1,6 D. Une étude récente ([7]) sur PH_3 effectuée par des calculs non empiriques donnent une valeur théorique pour le moment du doublet du phosphore de 1,15 D; il paraît normal que le moment du doublet du phosphore dans PH_3 soit inférieur à celui de P dans les phosphines PR_3 ([8]).

(*) Séance du 19 octobre 1970.

([1]) J. H. GIBBS, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 644.
([2]) J. P. FAYET, *Thèse de Doctorat de spécialité*, Toulouse, 25 janvier 1968.
([3]) C. W. N. CUMPER, A. A. FOXTON, J. READ et A. I. VOGEL, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 430.
([4]) G. KLAGES et R. LANGPAPE, *Z. Electrochem.*, 63, 1959, p. 533.
([5]) S. A. BUCKLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3093.
([6]) E. L. WAGNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 161.
([7]) J. M. LEHN et G. MUNSCH, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1327.
([8]) J. P. FAYET et P. MAURET, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(*Laboratoire
de Chimie organique structurale,
Université Paul Sabatier,
118, route de Narbonne,
31-Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'eau sur la formation d'une troisième phase lors de l'extraction de l'acide chlorhydrique par la tri-n-octylamine diluée dans le cyclohexane.* Note (*) de Mme **Michèle Robaglia** et M. **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude et la comparaison de phases organiques anhydres et hydratées ont permis de constater que l'eau extraite en même temps que l'acide chlorhydrique par la tri-*n*-octylamine est responsable de la forte agrégation de la phase organique et de sa démixtion.

Le système d'extraction liquide-liquide tri-*n*-octylamine-cyclohexane-acide chlorhydrique-eau, présente à 30°C une lacune de miscibilité de la phase organique, pour des valeurs du rapport des concentrations de l'acide à l'amine comprises entre 1,06 et 1,98 dans cette phase, pour des teneurs en amine comprises entre 0,03 et 0,88 M.

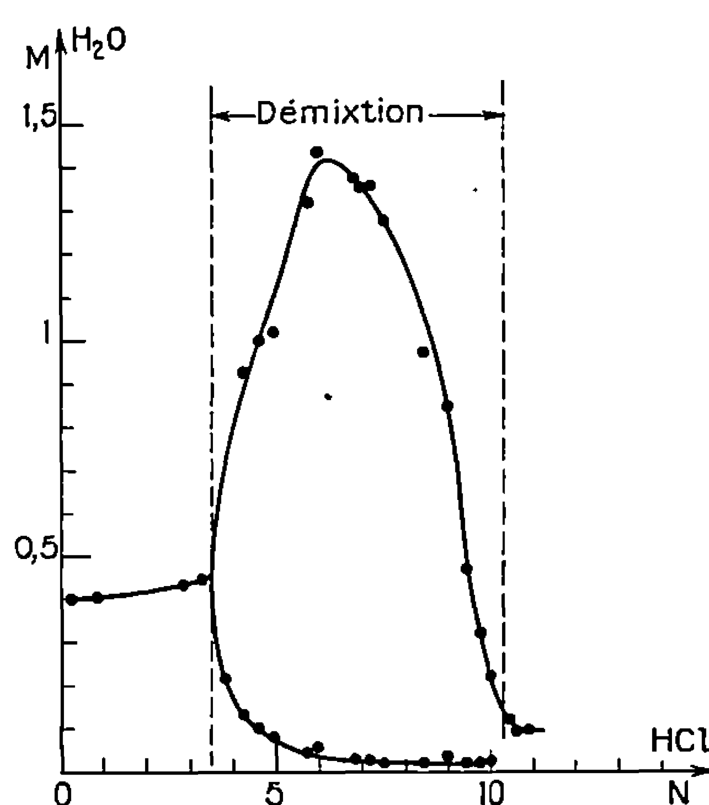


Fig. 1.

Concentration en eau des phases organiques lourdes et légères (en moles par litre) en fonction de la normalité de l'acide dans la phase aqueuse à l'équilibre.

Les concentrations en eau dans les solutions organiques (*fig.* 1) indiquent une coextraction d'eau importante. Les molécules d'eau participent sans doute à la solvatation des espèces ioniques en phase organique. Pour les faibles acidités en excès, la teneur en eau de la solution organique varie très peu. Ce phénomène a déjà été observé pour de nombreux systèmes ne présentant pas de démixtion [(1), (2), (3)]. Dans les phases lourdes et légères, le rapport de la concentration de l'eau à celle de l'amine croît malgré la décroissance de l'activité de l'eau en phase aqueuse, et ce jusque

vers une normalité de l'acide de 6 N dans la phase aqueuse en équilibre avec la phase organique. Ce rapport décroît ensuite fortement aux grandes concentrations d'acide en excès, comme le font les concentrations en eau dans les systèmes sans démixtion [(1), (2), (3)]. Ceci peut s'expliquer par la solvatation de l'anion Cl^- en solution organique par les molécules d'acide chlorhydrique et d'eau, molécules acides, susceptibles de former des liaisons hydrogènes. Aux acidités élevées, l'anion Cl^- est essentiellement solvaté en solution organique par les molécules d'acide, les molécules d'eau

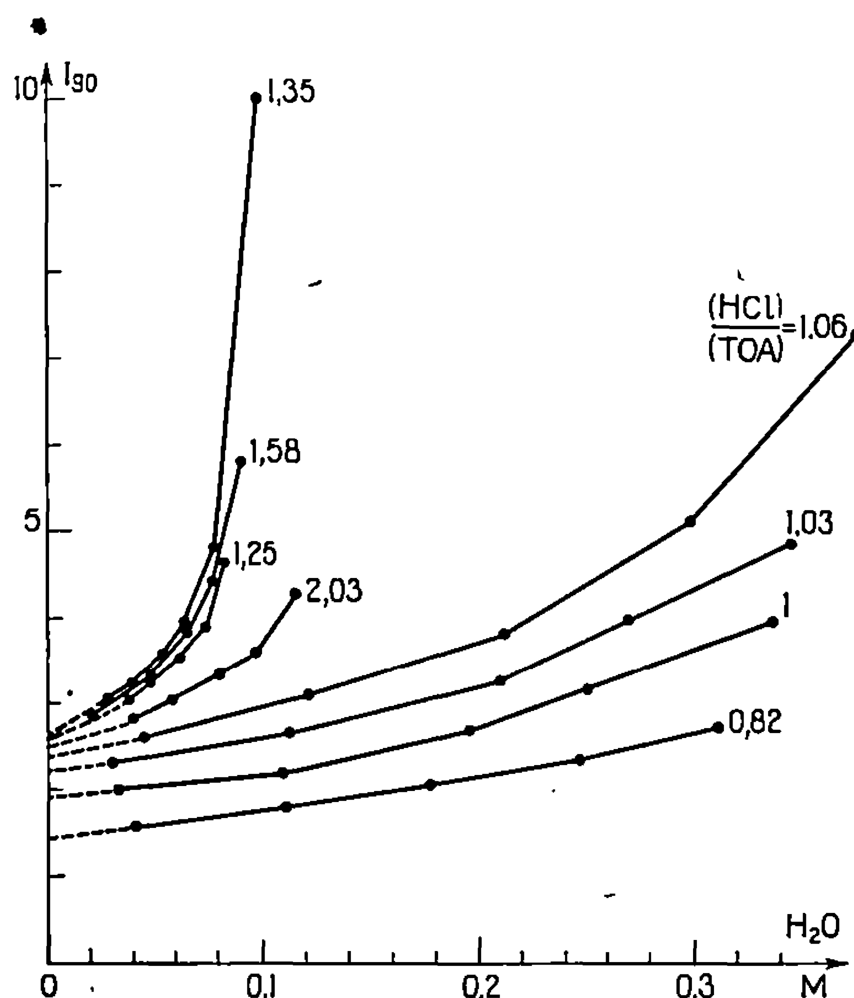


Fig. 2.

Intensité de la lumière diffusée à 90° par des phases organiques présentant les mêmes valeurs du rapport HCl/TnOA, lorsque la concentration en eau varie.

étant retenues dans la solution aqueuse très acide (hydratation des ions H^+ et Cl^- en solution aqueuse).

Les extractions anhydres ont été effectuées à partir d'un mélange de chlorure d'hydrogène et d'azote. Nous avons pu mesurer les variations de l'acidité organique avec le volume d'acide introduit dans le réacteur, le volume de la phase liquide étant constant. Le résultat le plus remarquable est l'absence de démixtion dans le domaine où la troisième phase apparaît en présence de solution aqueuse.

Mesures physiques sur les solutions organiques. — Nous avons mesuré l'indice de réfraction n, et l'intensité de la lumière diffusée à 90° (I_{90}) par des solutions organiques de même concentration en acide et en amine, mais de teneur en eau différente, obtenues en hydratant des solutions anhydres. Nous avons vérifié que les solutions diffusent la lumière symé-

triquement et que l'absorption est inférieure à 2 %. Nous sommes dans le cas de particules petites et isotropes, où la théorie de Rayleigh est applicable [(4), (5)]. Pour une solution de concentrations en acide et en amine données, le rapport $\delta n/\delta c$ de l'indice de réfraction à la concentration en masse de l'espèce considérée, varie peu, de même que cette concentration. Par conséquent, les variations de I_{90} sont grossièrement proportionnelles aux masses molaires des espèces en solution. Nous constatons une variation importante de la taille des agrégats en solution organique qui grossissent lorsque la teneur en eau croît (*fig.* 2). En extrapolant chacune des courbes jusqu'à une concentration nulle en eau, nous avons pu tracer les deux

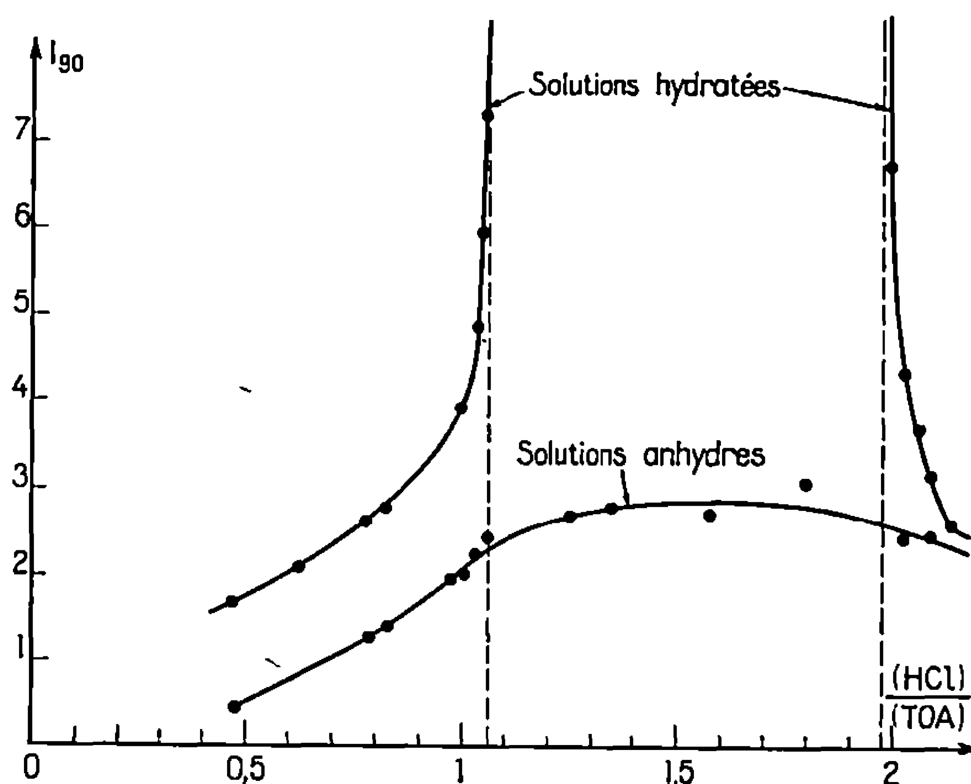


Fig. 3.

Intensité de la lumière diffusée à 90°
par les solutions organiques anhydres et saturées d'eau,
tout au long de la charge en acide.

courbes (*fig.* 3) relatives aux solutions anhydres et saturées d'eau. Ces dernières montrent bien, tout au long de la charge en acide, que la taille moyenne des agrégats est plus faible pour les solutions anhydres.

Il est, d'autre part, remarquable, que le rapport de dépolarisation (rapport de l'intensité de la lumière diffusée horizontalement à l'intensité de la lumière diffusée verticalement) tende vers zéro lorsque l'hydratation des solutions augmente, et ce beaucoup plus nettement lorsque la solution se situe dans le domaine de démixtion. En effet, ce rapport est lié à la sphéricité des particules en solution et prend une valeur nulle pour des agrégats assez importants pour être grossièrement sphériques.

Enfin, si l'on continue d'hydrater des solutions, il apparaît une démixtion de la phase organique qui s'accentue avec le taux d'hydratation jusqu'à ce que l'on atteigne dans les deux phases en équilibre les valeurs des concentrations en acide, amine et eau obtenues par extraction liquide-liquide.

Il semble donc que les solutions anhydres sont très peu agrégées, que la taille des micelles croît avec la teneur en eau des solutions, au point de provoquer la démixtion si celle-ci existe pour le même taux d'acide dans le système liquide-liquide correspondant.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) H. A. LODHI et E. HÖGFELDT, *Solvent extraction chemistry, in* D. DYRSSEN, J. RYDBERG et J. O. LILJENZIN, Éd. North Holland, Amsterdam, 1967, p. 421.
(2) W. E. KEDER, A. S. WILSON, H. W. S. A. 2797, 1962.
(3) E. HÖGFELDT, M. DE JESUS TAVARES, *Trans. Roy. Inst. of Techn.*, n° 228, 1964.
(4) H. C. VAN DE HULST, *Light scattering by small particules*, J. Wiley and Sons, Inc.
(5) K. A. STACEY, *Light scattering in physical chemistry*, Pergamon Press, New-York, 1956.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale
des Arts et Manufactures,
Grande-Voie-des-Vignes,
92-*Châtenay-Malabry, Hauts-de-Seine*
et *Département de Chimie, C. E. N.,*
92-*Fontenay-aux-Roses,*
Hauts-de-Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la dilatation thermique du perchlorate de nickel hexahydraté entre —180 et 22°C.* Note (*) de MM. **Guy Le Borgne** et **Dominique Weigel**, présentée par M. Paul Laffitte.

On détermine les paramètres cristallins à —180°C du perchlorate de nickel hexahydraté. La dilatation thermique de ce sel est très fortement anisotrope. On explique ce résultat par l'étude de la structure cristalline.

A la suite d'une étude générale des perchlorates de nickel [1], dans laquelle nous avons obtenu les valeurs suivantes des paramètres cristallins à 22°C de la maille hexagonale de l'hexahydrate $Ni(ClO_4)_2$, $6H_2O$:

$$a = 15{,}528 \pm 0{,}007\ \text{Å} \quad \text{et} \quad c = 5{,}1685 \pm 0{,}0025\ \text{Å},$$

nous avons entrepris l'étude de la dilatation thermique de ce sel entre — 180 et 22°C.

Nous avons déterminé le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du sel $Ni(ClO_4)_2$, $6H_2O$, à la température de —180°C ± 2°C, en utilisant une chambre cryostatée construite au laboratoire [2]. Un étalonnage au moyen de l'urée permet d'obtenir une bonne précision sur les angles de diffraction (± 1/100° θ).

La structure cristalline du perchlorate de nickel hexahydraté, déterminée par West [3] à la température ambiante : système hexagonal, groupe spatial $D_{6h}^1 - P6/mmm$, $Z = 4$, n'est pas modifiée à —180°C. Après affinement par moindres carrés, nous obtenons les valeurs suivantes des paramètres cristallins à cette température :

$$a = 15{,}425 \pm 0{,}007\ \text{Å}, \quad c = 5{,}0305 \pm 0{,}0025\ \text{Å}.$$

Le diagramme de diffraction des rayons X du sel $Ni(ClO_4)_2$, $6H_2O$ à — 180°C est donné dans le tableau I.

A partir de ces résultats, nous avons déterminé les éléments du tenseur des taux de déformation dus à la dilatation thermique du perchlorate de nickel hexahydraté entre —180 et 22°C. Ce tenseur peut être représenté par une quadrique dont l'équation générale, rapportée à ses axes principaux x_1, x_2 et x_3, est

$$\alpha_1 x_1^2 + \alpha_2 x_2^2 + \alpha_3 x_3^2 = 1,$$

α_1, α_2 et α_3 étant les coefficients principaux de dilatation thermique.

Le principe de Neumann [4] indique que, dans le cas du système hexagonal, la quadrique est une surface de révolution (en général un ellipsoïde) autour de l'axe x_3, coïncidant avec l'axe cristallographique c. Elle est donc, dans ce cas, entièrement définie par la valeur des deux coefficients principaux α_1 et α_3.

TABLEAU I.

$Ni(ClO_4)_2, 6H_2O$ à —180°C.

h k l.	d_{obs}(Å).	d_{calc}(Å).	$\frac{I}{I_{max}}$.
2 0 0	6,676	6,679	7
1 0 1	4,698	4,708	6
1 1 1	4,210	4,213	5
2 0 1	4,016	4,018	55
2 2 0	3,852	3,856	100
2 1 1	3,557	3,564	4
4 0 0 / 3 0 1	3,334	3,340 / 3,334	3
3 1 1	2,979	2,983	3
4 0 1	2,781	2,782	80
4 2 0 / 4 1 1 / 0 0 2	2,519	2,524 / 2,522 / 2,515	40
2 0 2	2,353	2,354	7
4 2 1	2,257	2,256	15
6 0 0	2,226	2,226	10
2 2 2	2,107	2,107	5
6 0 1	2,036	2,036	5
4 0 2	2,009	2,009	15
4 4 0	1,929	1,928	20
4 2 2	1,7818	1,7818	20
6 2 1	1,7385	1,7384	15
6 0 2	1,6674	1,6671	6
2 0 3	1,6262	1,6264	5
8 0 1	1,5847	1,5848	3
6 4 0	1,5323	1,5323	3
4 0 3	1,4987	1,4985	8
8 1 1 / 6 2 2	1,4921	1,4930 / 1,4916	6
6 4 1	1,4659	1,4658	5
8 2 0	1,4575	1,4575	30

Ceux-ci peuvent être calculés à partir des valeurs des paramètres cristallins trouvées à — 180 et 22°C. L'intervalle de température étudié étant important, nous avons supposé que les coefficients de dilatation thermique variaient linéairement avec la température. On peut alors écrire :

$$\bar{\alpha}_1 = \frac{\alpha_1(T_0) + \alpha_1(T_1)}{2} = \frac{\Delta a}{2\Delta}\left(\frac{1}{a(T_0)} + \frac{1}{a(T_1)}\right) \quad \text{avec} \quad T_0 = -180^\circ C, \quad T_1 = 22^\circ C.$$

De même pour $\bar{\alpha}_3$, en remplaçant *a* par *c*.

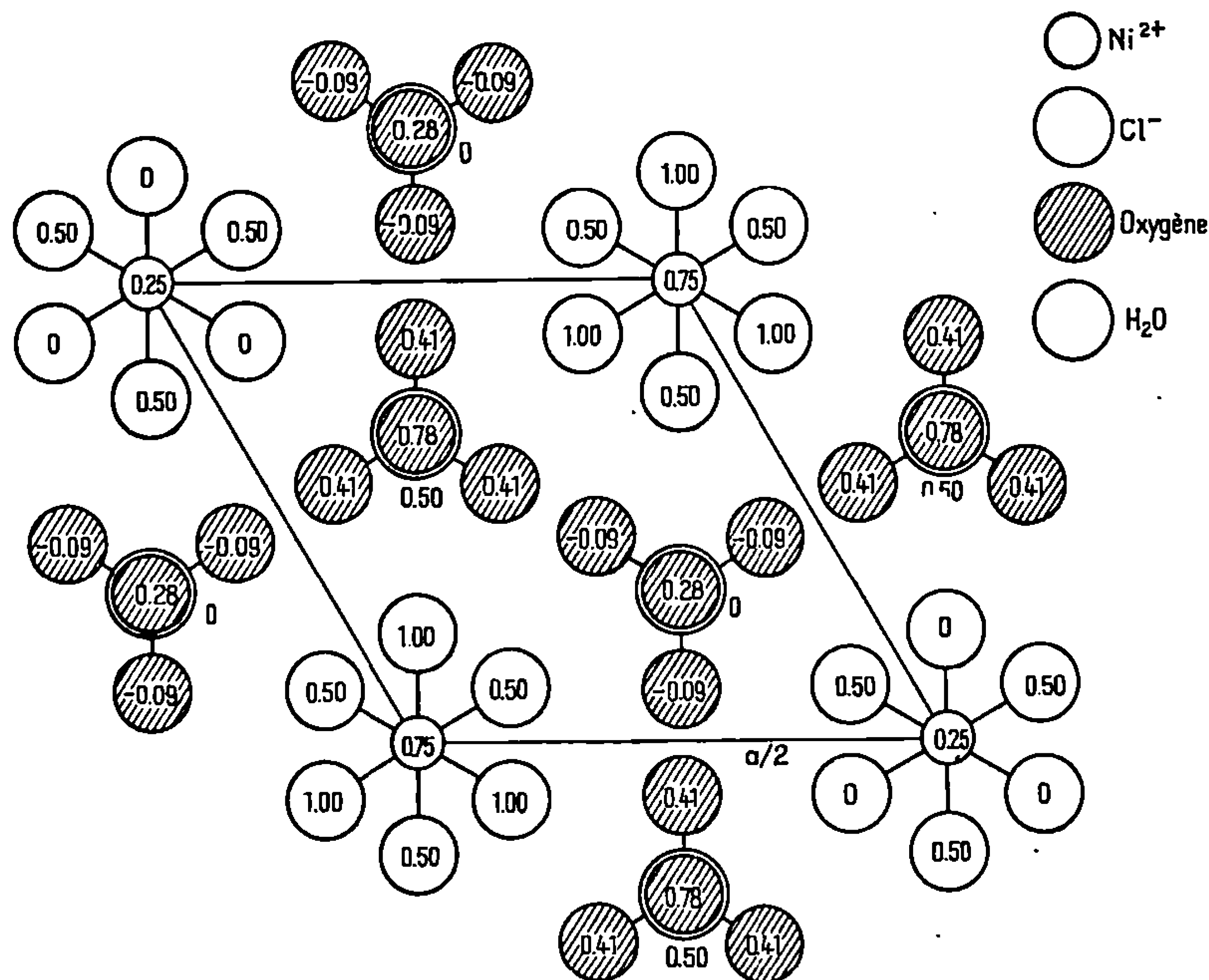
Nous obtenons les résultats suivants :

$$\alpha_1 = 32,9 \pm 0,5.10^{-6}/^\circ C,$$
$$\alpha_3 = 134 \pm 2.10^{-6}/^\circ C.$$

Ces valeurs caractérisent le tenseur de dilatation thermique du sel $Ni(ClO_4)_2$, $6H_2O$ à la température moyenne :

$$T = \frac{T_0 + T_1}{2} = -79^\circ C.$$

On constate que la déformation du réseau cristallin du perchlorate de nickel hexahydraté, due à la dilatation thermique, présente une anisotropie très marquée. La valeur des coefficients principaux α_1 et α_3 dépend



Projection de la structure de $Ni(ClO_4)_2$, $6H_2O$ parallèlement à l'axe *c*.

de la variation d'intensité des forces interioniques lors de l'augmentation de l'agitation thermique, et la direction de plus grande dilatation, suivant l'axe *c* (coefficient α_3), doit correspondre à des forces de répulsion maximale.

Sur la figure, nous avons représenté un quart de la maille de $Ni(ClO_4)_2$, $6H_2O$ en projection sur le plan (001). Dans cette structure, ce sont les paires d'ions nickelo-hexahydrine $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ les plus proches qui sont les plus répulsives (potentiel coulombien $q_i q_j / r_{ij}$ positif et maximal). Or, on constate que les vecteurs Ni^{2+}-Ni^{2+} les plus courts sont situés parallèlement à l'axe *c*, la distance entre deux ions étant égale à la valeur du paramètre, soit 5,1685 Å à 22°C. On peut remarquer que c'est aussi le cas des paires ClO_4^--ClO_4^- les plus proches. C'est donc bien dans la direction de l'axe *c* que les forces de répulsion sont les plus fortes. Dans le plan (001), les forces de répulsion sont nettement plus faibles, et il s'y ajoute la contribution des forces d'attraction entre ions Ni^{2+} et ClO_4^- voisins.

Ces observations expliquent parfaitement les résultats trouvés : la valeur du coefficient principal α_3, dans la direction parallèle à l'axe c, est quatre fois plus grande que celle du coefficient principal α_1 dans le plan (001), perpendiculaire à cet axe.

Ce travail vient confirmer la loi générale annoncée par Bouvaist et Weigel dans un récent Mémoire [5], à savoir que les valeurs relatives des coefficients principaux de dilatation thermique des cristaux ioniques peuvent être prévus en classant systématiquement les paires d'ions les plus répulsives (lorsqu'elles ne sont pas imposées, comme ici, par des considérations de symétrie, on peut aussi prévoir les directions principales de la quadrique de dilatation thermique). L'existence d'un « manteau » de molécules d'eau d'hydratation autour de l'ion Ni^{2+} ne permet pas ici de relier ce phénomène à l'existence de faces, d'arêtes ou de sommets mis en commun par les polyèdres de coordination.

(*) Séance du 5 octobre 1970.

(1) LE BORGNE et WEIGEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970 (à paraître).
(2) CALVARIN, *Thèse*, Rennes, 1970.
(3) WEST, *Z. Krist*, A, 91, 1935, p. 480.
(4) NYE, *Propriétés physiques des cristaux*, Dunod, Paris, 1961, p. 21.
(5) BOUVAIST et WEIGEL, *Acta Cryst.*, 1970 (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie Générale B,*
Faculté des Sciences,
35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Construction d'un dispositif permettant la mesure d'un effet galvanomagnétique dans les solutions électrolytiques.* Note (*) de MM. ELIE-JACQUES PICARD, JEAN-PAUL VELLY et Mlle ANNE-MARIE MARTIN, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure d'un effet galvanomagnétique dans les solutions électrolytiques pose de sérieux problèmes à cause de la faible mobilité des ions, de l'absence de géométrie définie de l'échantillon, des mouvements hydrodynamiques et des effets parasites dus à la température (1).

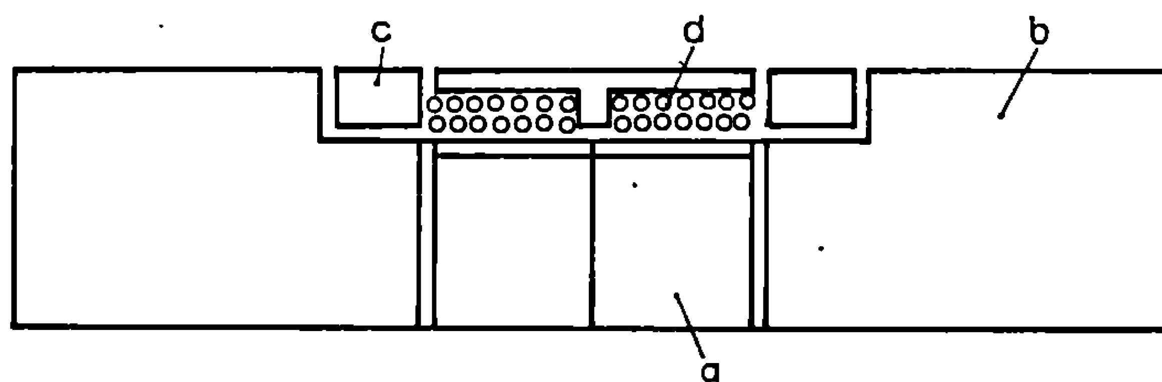


Fig. 1. — Schéma de la cellule n° 1.

Pour la mesure de ces effets galvanomagnétiques nous avons retenu la méthode de Corbino (2) qui constitue une méthode particulière de détermination de la mobilité de Hall sur des disques d'échantillons métalliques ou semi-conducteurs [(3), (4), (5)]. Le signal est détecté à l'aide d'une bobine placée près de l'échantillon. L'effet Corbino est l'effet galvanomagnétique fondamental, il est indépendant de l'épaisseur de l'échantillon et des limites géométriques qui introduisent des difficultés dans l'interprétation de l'effet Hall.

La réussite de la mesure de l'effet galvanomagnétique dans les solutions électrolytiques dépendant beaucoup du dispositif utilisé nous avons porté notre attention sur la construction de la cellule et sur la bobine de détection.

1. CELLULES DE MESURES. — A. *Cellule n° 1.* — Sur la figure 1 nous présentons un assemblage complet de la cellule. La cellule n° 1 présente deux parties distinctes :

a. la cuve proprement dite (*a*) permettant de contenir l'échantillon à étudier;

b. le support de cuve (*b*) en araldite.

La cuve (*a*) est constituée d'une électrode annulaire et d'une électrode centrale en argent portées par un cylindre en araldite. Ce cylindre constitue le fond de la cuve. Nous prenons soin de centrer parfaitement l'électrode centrale par rapport à l'électrode annulaire.

On pratique sur cette dernière une vingtaine de fentes de 0,2 mm d'épaisseur et régulièrement espacées pour empêcher l'établissement de courants circulaires ([6]). Le liquide est maintenu dans la cuve grâce à une paroi de mica de 10/100 de millimètre d'épaisseur retenue par une bague de plexiglass (*c*).

Un emplacement pour la bobine de détection est prévu en (*d*).

B. *Cellule n*° 2. — Nous avons été amenés à construire cette cellule à cause d'un échauffement plus important au niveau de l'électrode centrale par suite d'une densité de courant plus élevée à cet endroit.

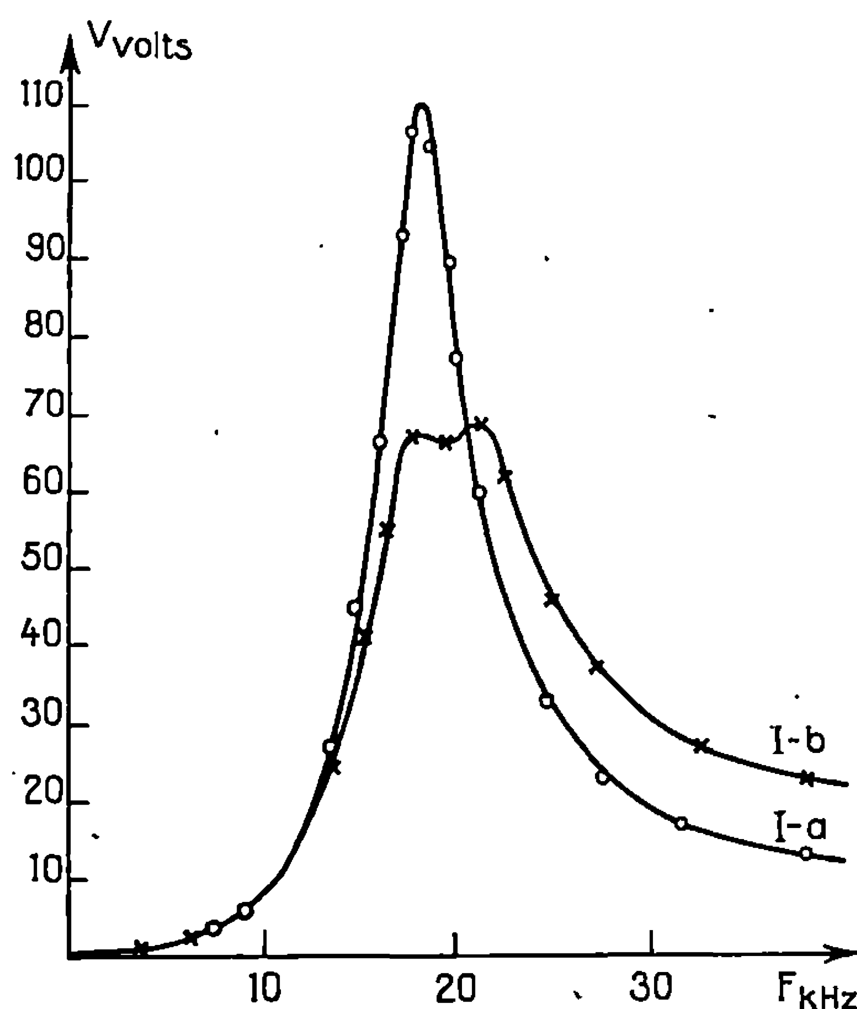


Fig. 2.I.

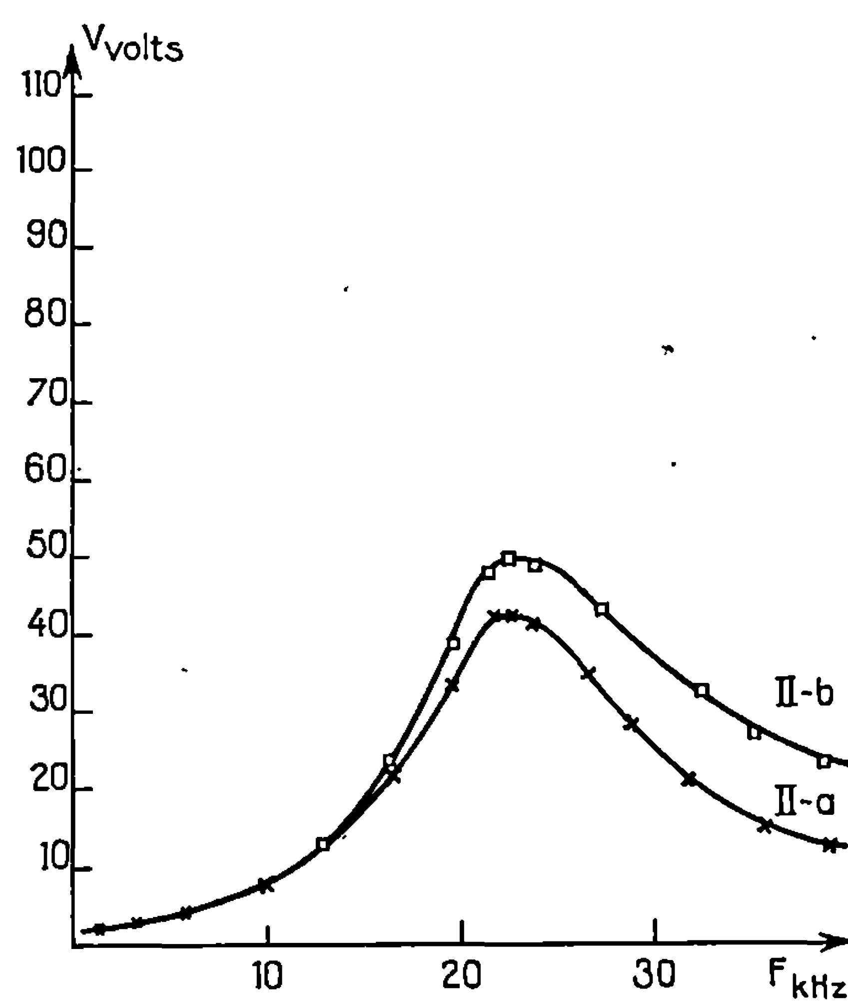


Fig. 2.II.

Bobine prise isolément.

I.*a* en dehors des pièces polaires;
I.*b* entre les pièces polaires.

Bobine en présence d'un échantillon de cuivre de 0,1 mm d'épaisseur.

II.*a* en dehors des pièces polaires;
II.*b* entre les pièces polaires.

Pour la réalisation de cette cellule nous apportons les petites modifications suivantes. La pièce (*a*) est maintenant refroidie par une circulation d'eau. D'autre part, pour diminuer la densité de courant au niveau de l'électrode centrale cette dernière est constituée par un tube d'argent fendillé.

Les cellules précédemment décrites présentent l'originalité d'être entièrement démontables, et résistantes aux agents chimiques.

Une des plus grandes difficultés que nous ayons rencontrée lors du remplissage de ces cuves provient de la présence de gaz dissous dans les liquides

électrolytiques. Ils ont la propriété désagréable de se rassembler sous forme de bulles et de perturber les mesures.

Pour remédier à cela les cellules sont remplies sous atmosphère inerte. Dès que les mesures ne sont plus reproductibles les cellules sont à nouveau vidées et remplies.

2. BOBINE DE DÉTECTION. — Le signal recueilli aux bornes de la bobine de détection dépend :

— du couplage échantillon bobine;

— du nombre de tours de fil n;

— de la fréquence.

Cette dernière est fixée à 3 000 Hz, fréquence suffisamment élevée pour réduire les effets d'électrolyse et suffisamment basse pour ne pas faire intervenir les effets de peau.

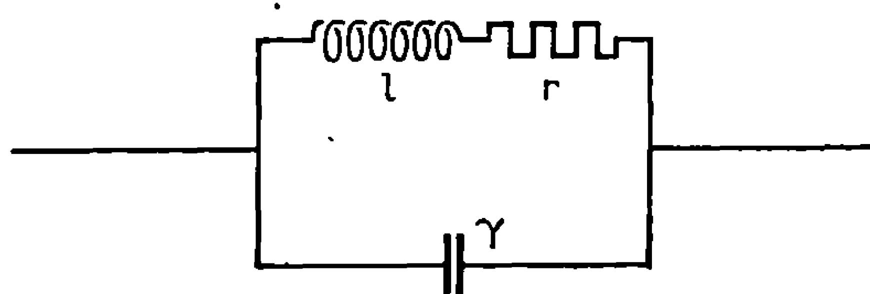
Pour recueillir le maximum de signal la bobine doit être placée le plus près possible de l'échantillon pour que les lignes de force créées par ce dernier l'englobent. Pour cela, deux solutions s'offrent à nous :

a. placer la bobine autour de l'échantillon, ce qui présente l'avantage de faciliter la construction des cuves;

b. placer la bobine contre l'échantillon.

Nous avons retenu cette seconde solution qui permet de réaliser le meilleur couplage échantillon bobine. La détermination des caractéristiques physiques de la bobine s'est faite de façon semi-empirique étant donné le nombre de paramètres qui interviennent dans ce choix ([7]).

Une bobine est un ensemble complexe dont on peut représenter l'impédance par le schéma ci-dessous.



On introduit la capacité répartie γ pour expliquer l'existence d'une fréquence propre de résonance de la bobine.

Étant donné le volume dont nous disposions pour placer la bobine différents essais nous ont conduits à adopter un nombre de 4 000 tours de fil émaillé de 5/100 de millimètre. La fréquence de résonance propre de la bobine est alors $N_0 \sim 20$ kHz.

L'étude des bobines a comporté :

a. la détermination de ses caractéristiques au pont de Maxwell.

Pour une bobine de 4 000 tours, précédemment décrite, nous avons obtenu

$$N_0 = 18,5\,\text{kHz}, \qquad l = 0,156\,\text{H}, \qquad r = 1530\,\Omega;$$

b. le relevé des courbes de résonance de la bobine placée dans différentes conditions (*fig.* 2).

Ces résultats montrent l'importance des facteurs extérieurs sur la réponse de la bobine de détection et l'existence d'un couplage entre celle-ci et l'électroaimant. Ce couplage n'est pas modifié en présence du champ magnétique.

Le dispositif précédemment décrit est utilisé pour l'étude des effets magnétoélectriques dans les solutions électrolytiques. Pour les raisons que nous avons déjà signalées, la fréquence de travail est 3 000 Hz. De l'étude des bobines, il ressort qu'à cette fréquence, l'influence des facteurs extérieurs est négligeable. Une étude préliminaire avec les métaux liquides présentant des coefficients de Hall inférieurs à 10^{-10} m^3/C a permis de tester le montage.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) J. P. VELLY, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1476.
(2) O. M. CORBINO, *Nuovo com.*, 6, n° 2, 1911, p. 39.
(3) J. P. JAN, *Solid State Physics*, 5, n° 1, 1957.
(4) A. C. BEER, *Galvanomagnetic effeets in semi-conductor*, Academic Press, New York and London, 1963.
(5) A. PERRIER, *Helv. Phys. Acta*, 24, 1951, p. 637.
(6) A. FORTINI et A. LE BOURGEOIS, 25, n° 11, novembre 1964, p. 175 A.
(7) POLLACK, *Electrical Engineering*, septembre 1937, p. 1169-1176.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Physique des Fluides
1, *avenue Victor-Le Gorgeu,*
29 N-*Brest, Finistère.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Méthode de calcul de la structure et de l'énergie des joints de grains dans les métaux purs.* Note (*) de MM. **Gilbert Hasson** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Pour déterminer la structure atomique d'un joint intergranulaire, on cherche le nombre et la disposition des atomes dans la zone de joint qui conduisent au minimum de l'énergie libre. Cette énergie est évaluée dans une hypothèse de forces interatomiques centrales dérivant de la fonction de Morse. La recherche de la configuration d'énergie minimale est effectuée à nombre d'atomes constant à l'aide d'un processus mathématique de relaxation. L'ensemble des calculs est programmé sur ordinateur.

Jusqu'à l'heure actuelle, les techniques d'observation n'ont pas permis de préciser comment se disposent les atomes dans les régions intergranulaires des métaux. Tout au plus, peut-on affirmer, à partir des images obtenues en microscopie ionique à champ que la perturbation des réseaux cristallins est localisée dans une bande de quelques angströms de part et d'autre du joint [(1), (2)].

Sur le plan théorique, la détermination de la structure de la zone intergranulaire était encore très récemment condamnée à un certain nombre d'hypothèses simplificatrices destinées à limiter l'ampleur des calculs (3). L'emploi de calculatrices électroniques de grande puissance permet actuellement de s'affranchir de ces hypothèses et d'envisager la recherche du minimum de la fonction énergie libre de joint, relativement à plusieurs milliers de paramètres, en l'occurrence ceux qui fixent les positions des atomes dans le joint (4).

La méthode que nous proposons consiste à rechercher la structure de la zone de joint pour laquelle l'énergie libre du système bicristallin est minimale : il suffit pour cela de dénombrer les paramètres dont dépend cette structure (nombre et position des atomes, largeur de la zone perturbée, etc.) et d'étudier les variations de l'énergie de joint en fonction des valeurs de ces paramètres.

Deux hypothèses simplificatrices nous sont actuellement nécessaires. On admet tout d'abord que les forces entre atomes sont centrales : l'énergie du système est alors la somme des énergies de liaisons entre atomes, celles-ci dépendant uniquement de la distance (potentiel de Morse) [(5), (6)]. On néglige d'autre part l'entropie de la zone intergranulaire ainsi que la modification de l'énergie de vibration des cristaux par la présence de l'interface, de sorte que, en toute rigueur, la méthode ne permet, actuellement, d'obtenir que les structures qu'auraient les joints à $0^{o}K$.

L'énergie intergranulaire calculée se réduit à la différence d'énergie potentielle entre le système bicristallin dans son état d'équilibre et le

monocristal parfait constitué du même nombre d'atomes. Cette énergie est rapportée dans ce qui suit à l'unité de surface de joint.

A une dizaine de distances interatomiques du joint, chaque cristal présente un arrangement atomique parfait. Celui-ci constitue, de chaque côté du joint, une frontière à la zone perturbée.

Si on considère un élément de surface de joint, le volume V compris entre les frontières précédentes est fini. Son énergie dépend du nombre N et de la position des atomes qui lui sont intérieurs. Si N était nettement supérieur au nombre d'atomes que comprendrait le même volume V au

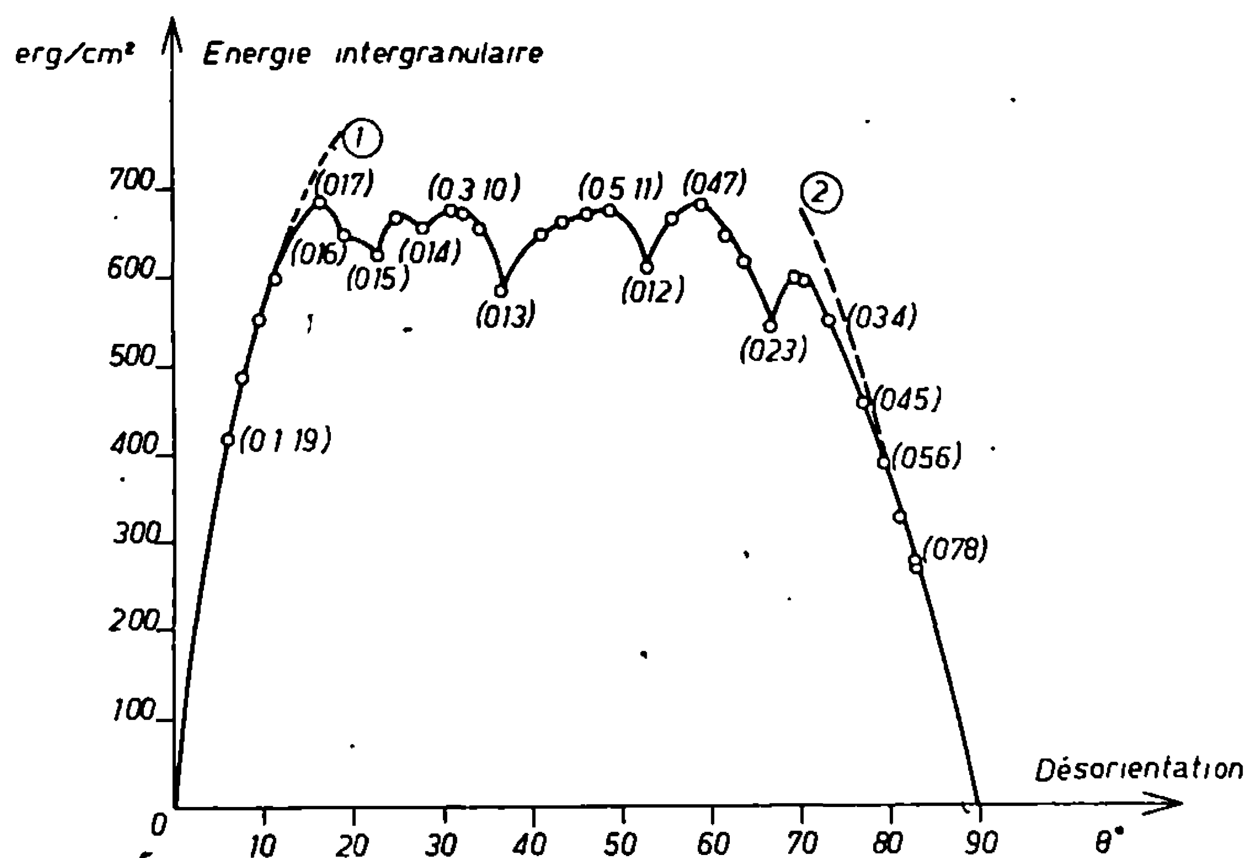


Fig. 1. — Variations de l'énergie intergranulaire des joints symétriques de flexion pure autour de l'axe [001] avec la désorientation θ (entre rangées [100]). Aluminium.

sein d'un monocristal, l'énergie du système serait très élevée. Inversement si N était nul celui-ci serait constitué de deux surfaces libres : son énergie serait supérieure à celle présumée pour le joint. Entre ces valeurs extrêmes existe une valeur N_0 pour laquelle le système présente après relaxation l'énergie minimale.

La détermination de N_0 se fait en plaçant, tout d'abord, un atome à chaque nœud des deux réseaux cristallins de manière à en assurer la pénétration sur une épaisseur de quelques angströms. Après relaxation de cette structure fictive, on élimine l'atome d'énergie maximale puis on soumet au processus de relaxation, la structure résultante, et ainsi de suite. Pour chaque valeur de N, la relaxation conduit à la structure d'énergie minimale, W (N). Cette dernière fonction présente, en fonction de N, un minimum très accusé qui permet de définir sans ambiguïté le nombre et la disposition des atomes dans la zone de joint, quelle que soit la relation d'orientation entre cristaux. Cette phase de calcul doit être répétée pour

différentes positions relatives des deux cristaux. Les cinq paramètres qui définissent un joint ne fixent en effet la position relative des deux réseaux qu'à une translation $\overline{T}$ près. Lorsque ces paramètres sont fixés, il faut :

— rechercher pour chaque valeur de $\overline{T}$, le nombre $N_0(\overline{T})$ d'atomes conduisant au minimum d'énergie après relaxation;

— choisir entre les différentes valeurs de $\overline{T}$, celle pour laquelle le système a l'énergie minimale.

La méthode proposée a été appliquée au cas des joints symétriques de flexion pure autour de l'axe [001] dans l'aluminium, le cuivre et l'or

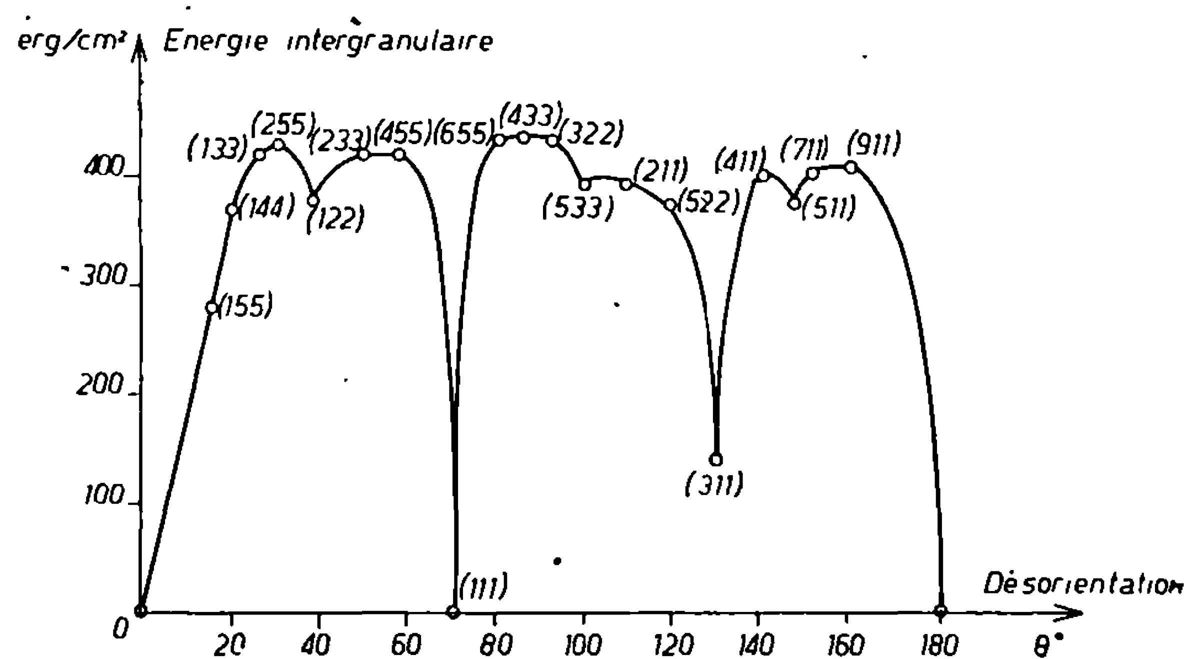


Fig. 2. — Variations de l'énergie intergranulaire des joints symétriques de flexion pure autour de l'axe [01$\overline{1}$] avec la désorientation θ (entre rangées [100]). Aluminium.

et autour de l'axe [011] dans l'aluminium. Les variations de l'énergie intergranulaire à 0°K avec la désorientation entre rangées [100] sont représentées sur les figures 1 et 2 dans le cas de l'aluminium :

— dans le premier cas (fig. 1) ces variations sont de faible amplitude sauf au voisinage de 0 et 90° où l'on retrouve le modèle de Read et Shockley. Au voisinage des positions de macle on observe une diminution de 10 % environ de l'énergie par rapport à la valeur moyenne calculée pour les joints de grand angle. Des résultats analogues sont obtenus pour le cuivre [7] et l'or.

Pour un axe de flexion du type [011], les positions de macle de plan (111) ou (311) sont beaucoup plus marquées; l'énergie moyenne des joints de grand angle est par ailleurs de 420 erg/cm² au lieu de 650 erg/cm² autour de l'axe [001]. Ceci résulte de la plus faible densité atomique des plans dans lesquels s'effectuent les déplacements atomiques.

La structure des zones de transition de tels joints peut être décrite comme une paroi de défauts linéaires parallèles à l'axe de flexion [7].

Dans le cas des joints de flexion d'axe [011] il est curieux de constater que les variations de l'énergie intergranulaire calculée ici sont en étroite corrélation avec certains phénomènes de corrosion intergranulaire [8]; ceci n'est cependant pas aussi net pour les joints de flexion d'axe [001] : une généralisation n'est donc pas possible sans précaution.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) D. G. Brandon, B. Ralph, B. Ranganathan et M. S. Wald, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 813.

(2) M. A. Fortes et D. A. Smith, *J. Appl. Phys.*, 41, 1970, p. 2348.

(3) C. Goux, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 111.

(4) B. Baroux, M. BisconDi et C. Goux, *Phys. Stat. Sol.*, 38, 1970, p. 415.

(5) R. M. J. Cotterill et M. Doyama, *Phys. Rev.*, 137, n° 3 A, 1965, p. 994.

(6) R. M. J. Cotterill et M. Doyama, *Phys. Rev.*, 145, 1966, p. 465.

(7) G. C. Hasson, J.-B. Guillot, B. Baroux et C. Goux, *Phys. Stat. Sol.*, (*a*), 2, 1970, p. 551.

(8) J.-Y. Boos et C. Goux, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 978.

(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,*
42-*Saint-Étienne, Loire.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Nouvelle équation du pic de Snoek* (1). Note (*) de MM. **Jacques Gouzou, Jean Wégria** et **Louis Habraken**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la répartition des atomes interstitiels entre deux sites octaédriques voisins, dans le réseau cubique centré, conduit à une nouvelle équation du pic de Snoek, équation qui comporte un facteur supplémentaire, voisin de 1/2 à basse température, et très proche de 1 à haute température.

Le pic de frottement intérieur associé aux sauts d'atomes interstitiels dans le réseau cubique centré, ou pic de Snoek, est généralement représenté par l'équation

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{1}$$

où Q^{-1} est la hauteur du pic à la température T, Δ la force de relaxation, ω la pulsation de la déformation imposée au matériau et τ le temps de relaxation à la température T (2). D'autres relations, un peu différentes, ont été proposées pour décrire ce pic [(3), (4)].

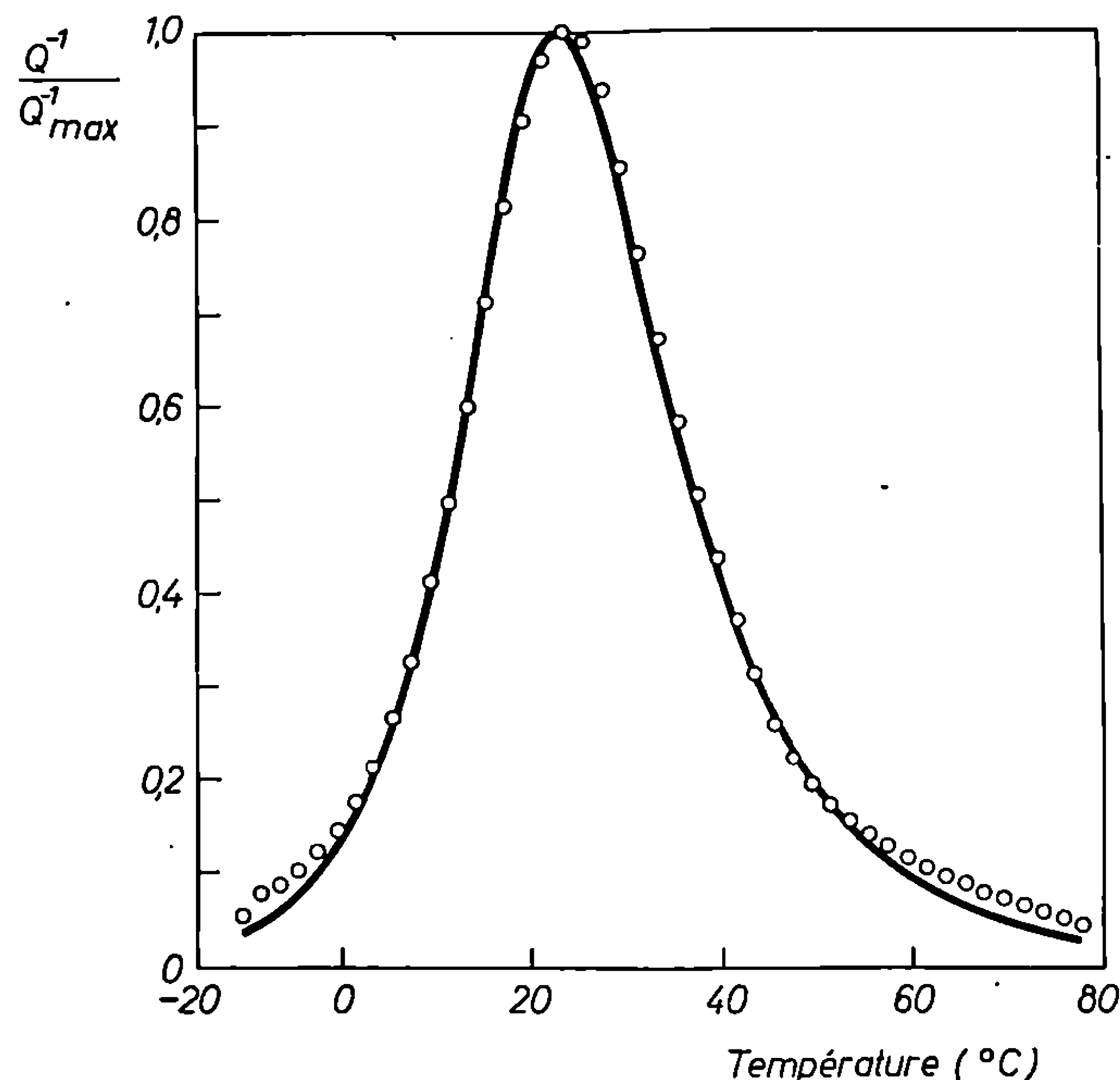
Jusqu'à présent, il semble qu'on n'ait pas accordé d'attention au fait que le nombre d'atomes interstitiels susceptibles d'intervenir dans le processus n'était pas le même à basse température et à haute température. En effet, à basse température, les atomes interstitiels ne s'écartent pas beaucoup de la répartition qu'ils ont au repos parce que leur mobilité est très faible, de sorte qu'une partie seulement des atomes susceptibles d'intervenir participent au processus; à haute température, par contre, la mobilité de ces atomes est beaucoup plus grande, et tous ont le temps de sauter d'une position à une autre à chaque demi-période, de sorte que la totalité des atomes susceptibles d'intervenir participent au phénomène.

Si une certaine énergie W est nécessaire pour faire passer un atome interstitiel d'un site octaédrique à un autre immédiatement voisin, le nombre p de sauts de Snoek réussis par unité de temps est

$$p = \nu \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \tag{2}$$

où ν est la fréquence de vibration de l'atome interstitiel, et k la constante de Boltzmann.

Nous considérons un certain interstice 1 qui se rétrécit pendant la première demi-période; les atomes situés dans un interstice de ce type, au nombre de $N_1(t)$ au temps t, tendent à sauter vers un des quatre interstices immédiatement voisins, ou interstices 2, qui se dilatent pendant la première demi-période. Si $N_2(t)$ est le nombre d'atomes au temps t dans chacun de ces quatre interstices équivalents, et N le nombre total d'atomes



○ Pic de Snoek d'un alliage fer-azote, enregistré à la fréquence de 1 Hz;
— Pic correspondant à l'équation (9).

interstitiels susceptibles d'intervenir dans le processus, nous avons à tout instant :

(3) $$N_1(t) + 4N_2(t) = N.$$

Si N_{1m} est le nombre d'atomes interstitiels contenus dans les interstices 1 au début du cycle, nous avons pendant la première demi-période :

(4) $$N_1(t) = N_{1m} \exp(-pt).$$

Le nombre N_{2m} d'atomes interstitiels contenus dans chacun des interstices 2 au début de la deuxième demi-période se calcule par la relation (3) :

(5) $$N_{2m} = \frac{1}{4}\left[N - N_{1m} \exp\left(-\frac{p\pi}{\omega}\right)\right],$$

ce qui permet d'écrire, pour la deuxième demi-période :

(6) $$N_2(t) = \frac{1}{4}\left[N - N_{1m} \exp\left(-\frac{p\pi}{\omega}\right)\right] \exp(-pt).$$

L'application de l'équation (3) à la fin du cycle donne

(7) $$N_{1m} + \left[N - N_{1m} \exp\left(-\frac{p\pi}{\omega}\right)\right] \exp\left(-\frac{p\pi}{\omega}\right) = N$$

qui conduit à

(8) $$\frac{N_{1m}}{N} = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{p\pi}{\omega}\right)}.$$

Nous voyons que le nombre d'atomes occupant des interstices de type 1 au début du cycle ne représente qu'une fraction du nombre total d'atomes interstitiels susceptibles d'intervenir dans le processus : cette fraction est voisine de 1/2 à basse température, et elle tend vers 1 quand la température s'élève.

Partant de ce résultat, il est possible d'établir entièrement l'équation du pic de Snoek, ce qui donne, en tenant compte de ce que le temps de relaxation τ est l'inverse de p :

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{1 + \exp\left(-\frac{\pi}{\omega\tau}\right)} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \tag{9}$$

La figure compare le pic de Snoek d'un alliage fer-azote, enregistré à la fréquence de 1 Hz, et le pic correspondant à l'équation (9). L'accord entre le pic théorique et le pic expérimental est très satisfaisant.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) Recherches exécutées sous les auspices de l'I. R. S. I. A.

(2) A. S. Nowick, *Progress in Metal Physics*, 4, 1953, p. 1-70.

(3) I. G. Ritchie et R. Rawlings, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 491.

(4) J. Parisot et J. de Fouquet, Communication au Colloque : *Effets d'anélasticité dus aux défauts et aux transformations de phase dans les solides* (Lausanne, 24-26 juin 1970).

(*Centre National de Recherches métallurgiques,*
Abbaye du Val-Benoît,
B-4000-*Liège, Belgique.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Observation d'une transition conformationnelle chez le polyméthacrylate de méthyle.* Note (*) de MM. **Anastasios Dondos** et **Henri Benoît**, présentée par M. Georges Champetier.

On met en évidence à 30°C un changement de structure conformationnelle du polyméthacrylate de méthyle en solution diluée dans le dioxanne et l'acétone. Ce changement s'accompagne d'une diminution des dimensions non perturbées et d'une augmentation de l'indice de réfraction du polymère lorsqu'on augmente la température, ce qui s'explique par une solvatation plus grande de la forme plus flexible stable au-dessus de la transition.

Les transitions conformationnelles des polymères synthétiques ont déjà été mis en évidence par un certain nombre d'auteurs. Le premier exemple [1] connu est celui du polystyrène préparé par voie anionique. Des études similaires ont été effectuées par la suite sur un grand nombre d'autres polymères. Cette transition a toujours été attribuée à un changement brutal de la microstructure de la chaîne polymérique lorsqu'on modifie la température. L'un de nous a pu montrer dans le cas de la polyvinyl-2 pyridine, en solution dans le benzène, que seules les interactions à courte distance subissent une transition et que le coefficient d'expansion de la chaîne varie de façon continue [2].

Pour déterminer à partir des mesures de viscosité les dimensions non perturbées, nous avons appliqué la méthode classique de Stockmayer-Fixman [3] qui consiste à porter $[\eta]M^{-1/2}$ en fonction de $M^{1/2}$ et à déterminer l'ordonnée à l'origine K_0 de la droite passant par les points expérimentaux. Cette quantité est liée au rapport de l'écart quadratique $\bar{r}_0^2$ d'une chaîne à sa masse moléculaire M par la relation

$$K_0 = \frac{[\eta]_0}{M^{\frac{1}{2}}} = \varphi_0 \left(\frac{\bar{r}_0^2}{M}\right)^{\frac{3}{2}},$$

où φ_0 est la constante universelle de Flory.

Comme les solvants utilisés ici sont des solvants assez voisins du solvant θ de Flory, les points expérimentaux se placent bien sur des droites de faible pente, ce qui rend la détermination de K_0 assez précise.

Dans cette Note nous présentons quelques résultats obtenus sur des échantillons de polyméthacrylate de méthyle (PMM). Tous les échantillons ont été préparés par voie anionique et d'après les résultats de résonance magnétique nucléaire sont pratiquement atactiques.

Sur la figure 1 nous présentons la variation du coefficient K_0 pour le PMM en solution dans le dioxane en fonction de la température. Nous observons une variation brutale de K_0 (de l'ordre de 33 %) à 30°C. Comme dans le cas de la polyvinyl-2 pyridine il est logique d'expliquer ce résultat

en admettant que nous avons un passage d'un type de conformation à un autre. La conformation observée à haute température (au-dessus de 30°C) ayant sans doute des rotations plus libres, donc des dimensions non perturbées relativement plus faibles.

Ces anomalies de viscosité déjà observées par d'autres auteurs [(4), (5)] n'avaient pas été étudiées systématiquement, ce qui avait empêché les auteurs d'en donner une explication.

Pour confirmer ce résultat nous avons repris cette étude en utilisant les mêmes échantillons de PMM en solution dans l'acétone et en mesurant la lumière diffusée par les solutions en fonction de la température. Nous avons porté notre effort sur l'étude de la variation avec la température de la quantité $C/(I - I_0)$ mesurée pour un angle d'observation de 90°

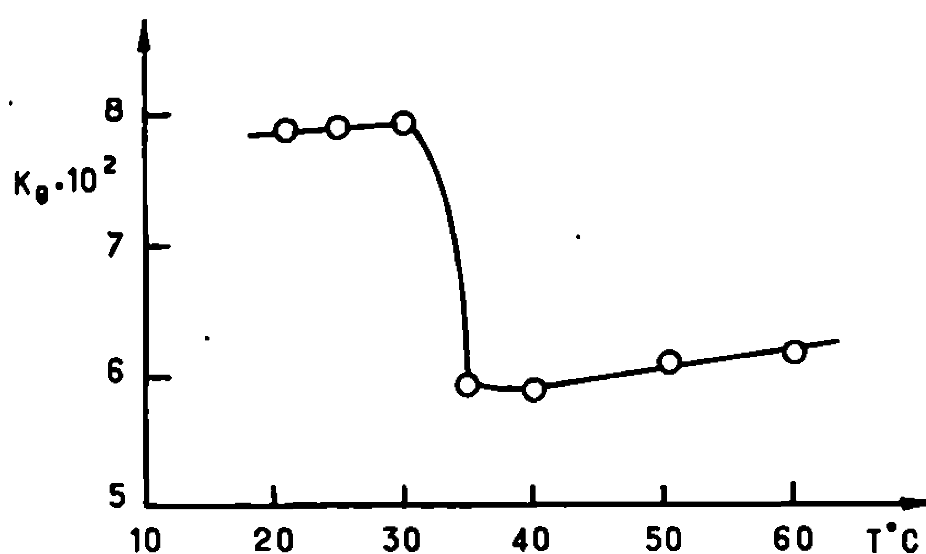


Fig. 1.

et extrapolée à concentration nulle. On sait que, vu le domaine de masses étudié (la plus grande étant 140 000), cette quantité est proportionnelle à M^{-1}; rappelons qu'elle dépend aussi du carré de l'incrément d'indice $(dn/dc)^2$. Les résultats sont portés sur la figure 2 (courbe A, $M_w = 28\,500$; courbe B, $M_w = 116\,000$).

On constate aussi aux environs de 30°C une chute brutale de $C/(I - I_0)$. Comme on est obligé d'admettre que l'augmentation de la température ne peut pas provoquer une augmentation de la masse du polymère il faut attribuer que la variation rapide observée à 30°C est liée à l'augmentation brutale de l'incrément d'indice *dn/dc*. On pourrait penser qu'une mesure de *dn/dc* serait plus précise que la méthode indirecte que nous venons de décrire. En fait, ce n'est pas le cas et quelques mesures effectuées par nous sur un réfractomètre différentiel n'ont pu que confirmer la variation importante de *dn/dc* aux environs de 30°C.

Si donc le changement de conformation par lequel nous avons expliqué les résultats de viscosité existe, il se manifeste aussi par un changement d'indice donc de densité et de ce fait de solvatation de la chaîne. Dans sa forme la plus souple la chaîne a un indice plus élevé, elle est donc plus solvatée qu'aux basses températures.

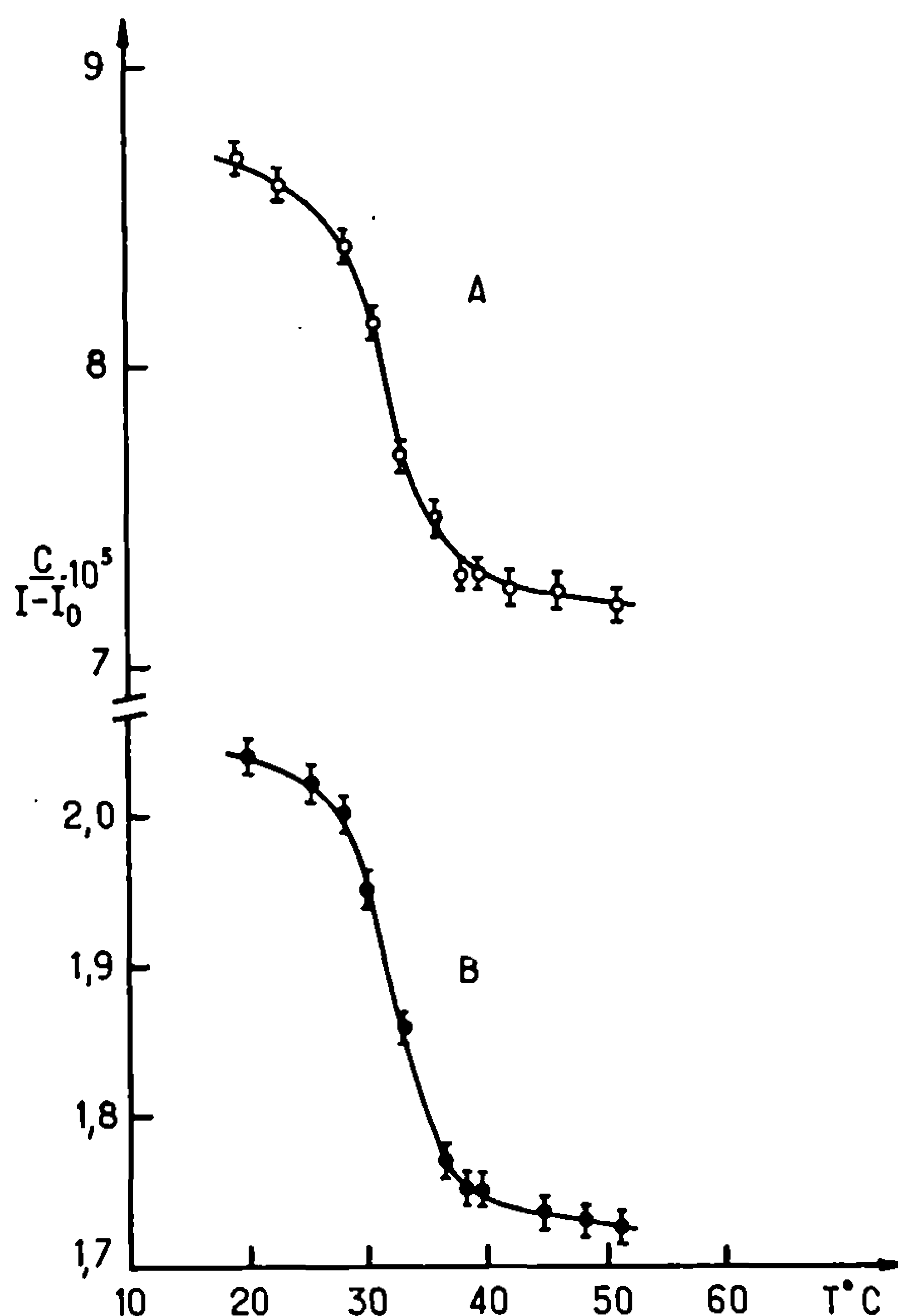


Fig. 2.

Puisque la solvatation varie de façon importante au moment où la structure du polymère se modifie on pourrait penser que la température de transition devrait dépendre fortement de la nature du solvant. Il semble qu'il n'en soit pas ainsi puisque nous obtenons des résultats similaires en utilisant l'acétone et le dioxanne comme solvants. Ceci montre que ce changement conformationnel est essentiellement lié à la nature du squelette de la chaîne et aux interactions entre groupes latéraux.

(*) Séance du 19 octobre 1970.

(1) C. REISS et H. BENOÎT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 268.
(2) A. DONDOS, *Makromol. Chem.*, 135, 1970, p. 181.
(3) W. A. STOCKMAYER et M. FIXMAN, *J. Polymer Sci.*, C-1, 1963, p. 137.
(4) T. KAWAI et T. UEYAMA, *J. Appl. polymer Sci.*, 3, 1960, p. 227.
(5) P. VASUDEVAN et M. SANTAPPA, *Makromol. Chem.*, 137, 1970, p. 261.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la polymérisation cationique du β-pinène.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Huet** et **Ernest Maréchal**, présentée par M. Georges Champetier.

Le β-pinène a été polymérisé cationiquement; quoique restant faibles les viscosités des polymères obtenus sont nettement plus élevées que celles données dans la littérature. Des études de copolymérisations et de greffage ont été faites; les réactions de dépolymérisation et de branchement des poly-β-pinènes ont été étudiées.

Le β-pinène est susceptible de se polymériser en présence d'acides de Lewis ([1]) et d'amorceurs de Ziegler Natta [([2]), ([3]), ([4])]. Dans ce qui suit nous étudions plus particulièrement l'amorçage cationique.

Toutes les polymérisations sont effectuées dans le chlorure de méthylène avec une concentration en monomère égale à 0,387 mole.l^{-1}. [A] et R % désignent respectivement la concentration en amorceur (mole.$litre^{-1}$) et le rendement en polymère précipité par le méthanol.

1. INFLUENCE DE L'AMORCEUR. — Dans toute cette partie le temps de contact entre l'amorceur et le monomère est, sauf avis contraire, de 5 mn et la température de polymérisation de — 75°C.

1° *Tétrachlorure de titane.* — Les variations de R % et η_{inh} en fonction de [A] sont données par la figure (A). On constate que pour [A] $\leq$ 0,03 la vitesse de polymérisation décroît nettement.

2° *Tribromure d'aluminium.* — On observe un maximum de viscosité (0,12) pour [A] voisin de 0,05.

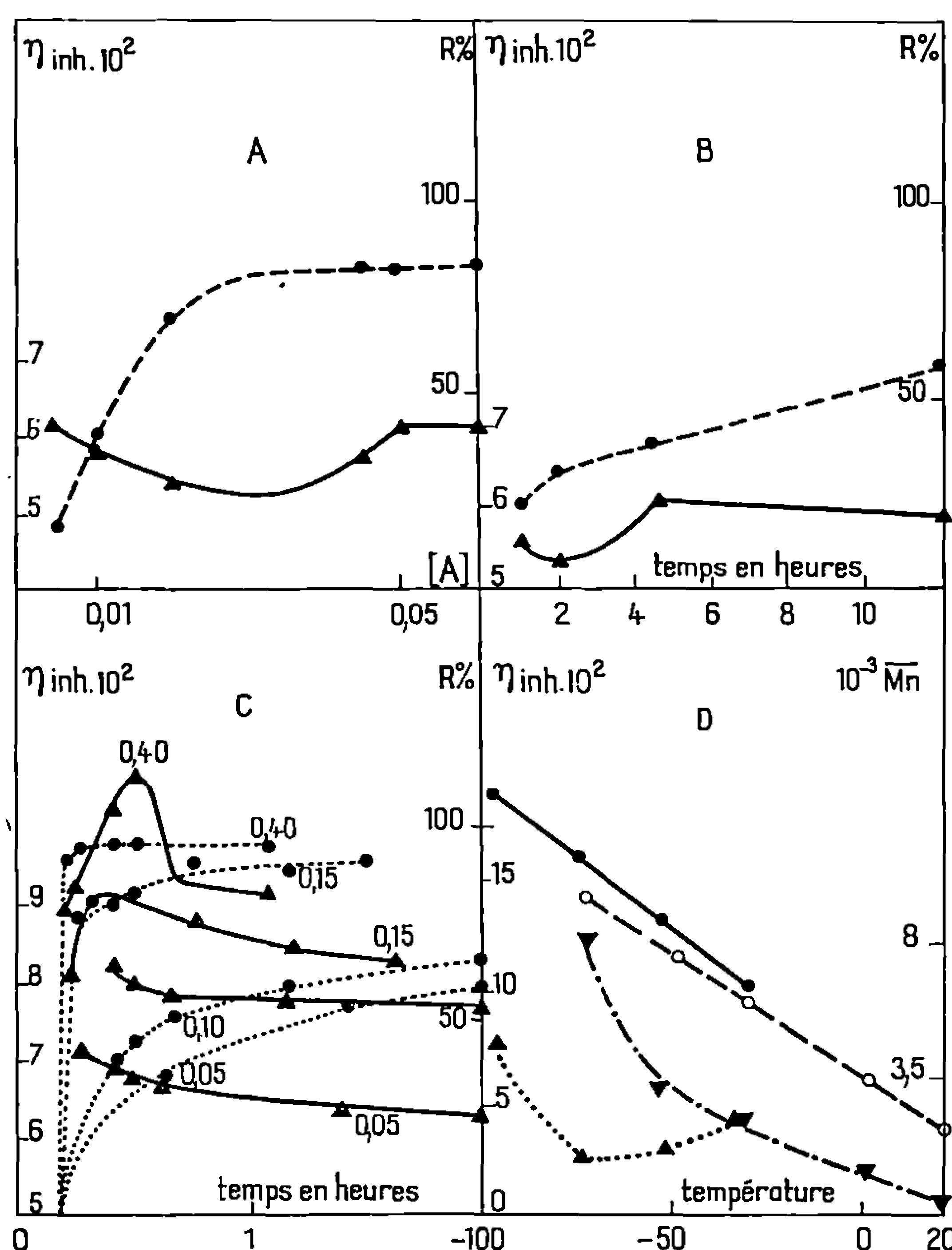
3° *Tétrachlorure d'étain.* — Nous avons fait une étude en fonction du temps dont les résultats sont donnés par la figure (B). On a pu observer par ailleurs que la vitesse de polymérisation augmente nettement avec la température.

4° *Trifluorure de bore et ses éthérates.* — Les polymérisations amorcées par BF_3 sont beaucoup plus rapides que les précédentes. La valeur maximale obtenue pour η_{inh} est 0,13. Nous avons fait avec $BF_3O(C_2H_5)_2$ une étude en fonction du temps dont les résultats sont donnés par la figure (C).

2. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE POLYMÉRISATION. — Dans cette partie le temps de contact entre l'amorceur et le monomère est égal à 10 mn.

Jusqu'à — 75°C nous avons utilisé comme solvant le chlorure de méthylène et entre — 75 et — 130°C le chlorure d'éthyle. Au-dessous nous nous sommes adressés à des dérivés fluorés du méthane dont nous donnons ci-après les points de fusion et d'ébullition exprimés en degrés centigrades : $CHClF_2$(—160; — 40,8) et $CClF_3$(—181; — 81,4). Nous avons essayé

d'utiliser le chlorure de vinyle (F —160°C); cependant, des traces non dosables de chlore ayant été décelées dans les poly-β-pinènes obtenus, nous en avons conclu qu'il y avait copolymérisation, ce qui nous a fait renoncer à l'utiliser comme solvant. Des essais comparatifs effectués



(A) Courbes donnant R %(— — — ●) et $\eta_{\text{inh}}.10^2$ (——— ▲) en fonction de [A], l'amorceur étant $TiCl_4$.

(B) Courbes donnant R % (— — — ●) et $\eta_{\text{inh}}.10^2$ (——— ▲) en fonction du temps de polymérisation exprimé en heures $[SnCl_4] = 0{,}02$.

(C) Courbes donnant R % (— — — ●) et $\eta_{\text{inh}}.10^2$ (——— ▲) en fonction du temps de polymérisation exprimé en heures. Amorceur $BF_3O(C_2H_5)_2$. Le nombre au-dessus de chaque courbe donne la valeur de [A] pour laquelle elle a été tracée.

(D) Courbes donnant $\eta_{\text{inh}}.10^2$ et $\overline{M}_n$ en fonction de la température de polymérisation. Solvant CH_2Cl_2 : η_{inh} (——— O), $\overline{M}_n$ (— • — ▼). Solvant C_2H_5Cl : η_{inh} (—— ●), $\overline{M}_n$ (.... ▲).

à — 75°C nous ont montré que, sauf avec $BF_3O(C_2H_5)_2$ il n'y avait pas d'abaissement de R % et de η_{inh} lorsqu'on remplaçait CH_2Cl_2 par $CHClF_2$. Cependant, au-dessous de —110°C pour $CHClF_2$ et de — 90°C pour $CClF_3$

on observe une précipitation du monomère; ceci nous a amenés à employer ces solvants en mélanges équimolaires avec le chlorure d'éthyle; malgré tout, nous n'avons pu descendre au-dessous de —150°C avec le mélange $C_2H_5Cl/CHClF_2$ et —130°C avec le mélange $C_2H_5Cl/CClF_3$. De toute façon les résultats obtenus dans ces solvants, même aux très basses températures, sont relativement médiocres, la courbe donnant η_{inh} en fonction de la température de polymérisation quand on opère dans le mélange $C_2H_5Cl-CHClF_2$ avec BF_3 comme amorceur présente un maximum égal à 0,13 pour une température de — 75°C.

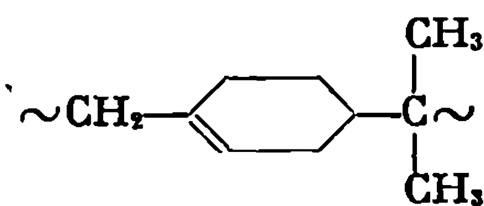
Les résultats les plus intéressants sont ceux obtenus avec CH_2Cl_2 et C_2H_5Cl. Lorsque l'amorceur est $TiCl_4$ le rendement R % reste compris entre 90 et 100 et η_{inh} croît vers une valeur asymptotique 0,09 atteinte dès que la température est inférieure à — 80°C.

Avec BF_3 les résultats sont donnés par la figure (D). Avec $BF_3\,O\,(C_2H_5)_2$ on observe, comme avec BF_3, un accroissement linéaire de η_{inh} avec les températures décroissantes.

3. Essais de copolymérisation du β-pinène. — Nous avons pu montrer que l'α- et le β-pinènes ne se copolymérisaient pas dans les conditions où nous avions opéré : $[TiCl_4] = 0{,}05$. La copolymérisation avec le styrène ([6]) donne une variation de η_{inh} en fonction de la fraction molaire M_1 de β-pinène présentant un minimum pour le mélange équimolaire. Cependant, la détermination des rapports de réactivité, par la méthode differentielle et par la méthode intégrale, n'a pas donné de résultats cohérents, il apparaît seulement que r_1 et r_2 sont supérieurs à 1. De toute façon, dans les conditions où nous avons fait cette étude de copolymérisation : $[TiCl_4] = 0{,}5$ et à —30°C, la vitesse de polymérisation du β-pinène est plus élevée que celle du styrène. Des séparations par extraction ont montré que pour $M_1 > 0{,}5$ il n'y avait pas copolymérisation; par contre, dès que M_1 est inférieur à 0,5 la copolymérisation augmente pour devenir totale pour $M_1 < 0{,}2$.

4. Conclusions générales. Dégradation. Greffage. — L'examen des courbes (C) montre que la vitesse de polymérisation augmente nettement avec [A] mais qu'il y a parallèlement augmentation de η_{inh}; de plus, pour [A] = 0,4 il y a un temps optimal de polymérisation auquel correspond un polymère P_1, de viscosité maximale 0,11. Deux phénomènes semblent en concurrence. D'une part, une augmentation de masse molaire qui ne doit pas correspondre uniquement à une croissance des chaînes par leur extrémité active — pour [A] = 0,4 le rendement est total en moins de 5 mn — mais qui doit mettre en jeu des réactions de branchement. D'autre part, une diminution de masse molaire due à une dégradation du polymère par l'amorceur en excès : si on traite P_1 durant 30 mn par une solution 0,2 M de $BF_3\,O\,(C_2H_5)_2$ dans le chlorure de méthylène on obtient un polymère P_2 pour lequel $\eta_{inh} = 0{,}07$.

Des études de spectrographie ont montré que la structure des poly-β-pinènes obtenus présentait comme celle avancée par d'autres auteurs [(1), (2), (3)] une double liaison par motif :



En présence d'amorceur ces doubles liaisons peuvent donner lieu à la formation de carbocations qui sont à l'origine de réactions de rupture de chaîne ou de branchements, l'étude en spectrographie ultraviolette de P_1 et P_2 montre en effet que P_2 renferme environ 20 % de doubles liaisons en moins que P_1. De plus, si après avoir traité par $TiCl_4$ un polymère de viscosité 0,07 on ajoute du β-pinène, on obtient un polymère de viscosité 0,1, très supérieure à ce que donnerait l'homopolymérisation dans les mêmes conditions. Si au lieu d'ajouter du β-pinène on ajoute du styrène, on obtient après extraction par l'acétone un poly-β-pinène - *g*-polystyrène présentant par rapport au polymère de départ une augmentation de masse de 35 %.

Ces résultats confirment l'hypothèse relative à l'existence de nombreux branchements.

(*) Séance du 5 octobre 1970.

(1) W. J. Roberts et A. R. Day, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1951, p. 1226.

(2) C. S. Marvel, J. R. Hanley Jr et D. T. Mongone, *J. Polymer Science*, 40, 1959, p. 551.

(3) N. A. Achon, M. I. Garchia-Banon, J. L. Mateo et J. L. de la Ynfiesta, *Annales Real, Soc. Espan fio y quim.*, Madrid, 56 B, 1960, p. 1041.

(4) M. Modena, R. B. Bates et C. S. Marvel, *J. Polymer Science*, A 3, 1965, p. 949.

(5) H. Piétrilla, A. Sivola et H. Scheffer, *J. Polymer Science*, A 1, n° 8, 1970, p. 727.

(*I. N. S. de Chimie industrielle,*
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.)

LIAISON CHIMIQUE. — *Populations électroniques dans la triméthyl- et la trifluorophosphine et dans leurs oxydes.* Note (*) de Mme **Françoise Acloque**, MM. **Olivier Kahn** et **Alexandre Dniestrowski**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous calculons par une méthode autocohérente L. C. A. O., M. O., les populations électroniques dans PMe_3, PF_3, $OPMe_3$ et OPF_3. Les résultats précisent les modifications que la coordination à l'oxygène engendre dans les groupes phosphine et montrent que la liaison O—P est double dans les deux oxydes.

Méthode de calcul. — Nos calculs sont faits à partir de toutes les orbitales atomiques des couches de valence auxquelles nous ajoutons, pour l'atome de phosphore, les cinq orbitales $3d$. Les O. A. sont du type hydrogénoïde. Les coefficients des O. A. s et p sont ceux donnés par Clementi [1]. Le coefficient des O. A. $3d$ est pris égal à 1,4 [2]. La méthode de calcul, décrite précédemment [[3], [4]] a été modifiée pour tenir compte des O. A. $3d$.

Les coefficients $C_{i\nu}$ des O. M. Ψ_i sont solutions du système d'équations

$$(1)\qquad \sum_{\nu} C_{i\nu}(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0,$$

$F_{\mu\nu}$ est un élément de la matrice associée à F, opérateur champ auquel est soumis un électron, $S_{\mu\nu}$ un élément de la matrice de recouvrement S et ε_i l'énergie de Ψ_i.

Reprenons l'expression générale de la référence [3] :

$$(2)\qquad F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^{A} P_{\lambda\lambda}(\mu\mu \mid \lambda\lambda) - (\mu\mu \mid \mu\mu) + \sum_{B(\neq A)} \left\{ - Z_B(\mu \mid B \mid \mu) + \sum_{\sigma} P_{\sigma\sigma}(\mu\mu \mid \sigma\sigma) \right\}.$$

où le signe $\sum_{\lambda}^{A}$ signifie : somme sur toutes les O. A. centrées sur A.

Pour évaluer les termes de ce type nous modifions les approximations de la méthode C. N. D. O. [5] : au lieu de considérer uniquement l'interaction moyenne entre deux électrons centrés chacun sur un atome, nous différencions les électrons s et p d'une part, les électrons d d'autre part. Nous avons donc

$$(\mu\mu \mid \sigma\sigma) = \gamma_{AB}^{\mu\nu},$$

où l'O. A. Φ_μ est centrée sur l'atome A, l'O. A. Φ_σ sur l'atome B et où x est le type de l'O. A. Φ_μ et y le type de l'O. A. Φ_σ($x = s$ pour une O. A. s ou p, $x = d$ pour une O. A. d).

De la même façon nous avons

$$(\mu\mu \mid \lambda\lambda) = \gamma_{AA}^{xy}.$$

Nous calculons également séparément les populations globales dans les orbitales s et p d'une part (P_{AA}^s) et dans les orbitales d d'autre part (P_{AA}^d).

Quant à $U_{\mu\mu}$, nous l'évaluons à partir du potentiel d'ionisation de Φ_μ dans l'état de valence,

$$U_{\mu\mu} = -I_\mu - (Z_A - I)\,\gamma_{AA}^{ss}$$

si l'orbitale Φ_μ est une orbitale s ou p centrée sur A,

$$U_{\mu\mu} = -I_\mu - (Z_A - I)\,\gamma_{AA}^{sd}$$

si l'orbitale Φ_μ est une orbitale d.

Il n'y a pas de modification du terme non diagonal de la matrice F :

$$(3) \qquad F_{\mu\nu} = \frac{S_{\mu\nu}(2 - S_{AB})\,(F_{\mu\mu} + F_{\nu\nu})}{2},$$

où S_{AB} est le recouvrement moyen entre deux O. A., l'une centrée sur A, l'autre sur B.

L'ensemble des approximations est tel que les énergies des O. M. sont invariantes dans toute rotation des référentiels locaux (les intégrales γ_{AB}^{xy} sont en effet calculées à partir d'orbitales à symétrie sphérique).

Pour résoudre le système (1) nous utilisons le procédé d'orthogonalisation de Löwdin [6]. Nous admettons que l'autocohérence est atteinte lorsque les populations globales P_{AA}^x ($x = s$ ou d) introduites et calculées diffèrent de moins de 10^{-3} électron.

TABLEAU I.

Paramètres géométriques.

Molécules.	P—A (Å).	$\widehat{APA}$.	O—P (Å).
PMe_3	1,87 [6]	99°,1 [9]	–
$OPMe_3$	1,87 [a]	99,1 [a]	1,48 [a]
PF_3	1,57 [7]	97,8 [7]	–
OPF_3	1,57 [a]	102 [8]	1,48 [8]

[a] Distance ou angle supposé.

Nous donnons dans le tableau I les distances et les angles utilisés dans les calculs. Les populations électroniques sont données dans le tableau II où A désigne un substituant; les groupes méthyle sont assimilés à des atomes de numéro atomique égal à 9.

TABLEAU II.

Populations globales des atomes et populations de recouvrement.

Populations.	Molécules. PMe_3.	PF_3.	$OPMe_3$.	OPF_3.
P.............	14,626	14,225	14,479	14,182
A.............	9,125	9,258	9,060	9,187
O.............	–	–	8,342	8,257
P—A..........	0,679	0,651	0,711	0,769
O—P..........	–	–	1,321	1,404
A—A..........	—0,011	—0,011	—0,011	—0,010
O—A..........	–	–	—0,011	—0,014

ÉTUDE DES LIAISONS DES LIAISONS P-A. — Les orbitales atomiques $2p_x$ et $2p_y$ de chaque atome de fluor, perpendiculaires à la liaison P—F correspondante, ont des populations de 1,863 et 1,935. Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus pour NF_3 (4) (1,967 et 1,987), nous pouvons dire que la liaison P—F a un caractère partiellement double. (Si la liaison P—F était parfaitement simple, les populations dans les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ seraient de 2). Hillier et Saunders (10) arrivent à une conclusion analogue après un calcul *ab initio* sur les molécules PF_3 et PMe_3. Les populations des O. A $2p_x$ et $2p_y$ de chaque fluor ne sont plus que de 1,760 et 1,889 dans OPF_3. De plus, la population de recouvrement de chaque liaison P—F est de 0,118 électron plus élevée dans OPF_3 que dans PF_3. Il apparaît donc que le caractère partiellement double de la liaison P—F augmente lorsque PF_3 est coordiné à l'oxygène. Cela correspond probablement à une distance P—F plus courte dans OPF_3 que dans PF_3; c'est ce que trouvent Williams et coll. (11). Par contre, la population de recouvrement de la liaison P—Me ne varie presque pas entre PMe_3 et $OPMe_3$.

ÉTUDE DE LA LIAISON O—P DANS LES DEUX OXYDES. — Le transfert électronique du groupe phosphine vers l'oxygène est de 0,342 électron dans $OPMe_3$ et de 0,257 électron dans OPF_3. Dans les deux composés, les populations électroniques de recouvrement de la liaison O—P sont très importantes (respectivement 1,321 et 1,404 dans $OPMe_3$ et OPF_3). La contribution des O. M. *e* à ces populations de recouvrement est de 0,604 électron dans $OPMe_3$ dont 0,391 correspond au recouvrement avec les O. A. $3d$ du phosphore et 0,668 électron dans OPF_3 dont 0,403 correspond au recouvrement avec les O. A. $3d$. Les O. A. $3d$ du phosphore contribuent donc pour

une part importante au caractère double de la liaison O—P dans les oxydes de phosphine. Ce résultat est en accord avec ceux de Bartell ([12]), Mitchell ([13]), Veillard et Demuynck ([14]).

(*) Séance du 12 octobre 1970.
(1) E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 1944.
(2) D. B. Boyd et W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 4968.
(3) O. Kahn, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(4) O. Kahn, A. Dniestrowski et F. Acloque, *Comptes rendus*, 272, série C, 1970, p. 231.
(5) J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. S 129.
(6) P. E. Lowdin, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 365.
(7) Y. Morino, K. Kutchitsu et T. Moritani, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 870.
(8) *Tables of interatomic distances*, London Chem. Soc., Burlington House, 1958.
(9) D. R. Lide et D. E. Mann, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 572.
(10) I. H. Hillier et V. R. Saunders, *J. Chem. Soc.*, D (*Chem. Com.*), 1970, p. 1903.
(11) Q. Williams, J. Sheridan et W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 164.
(12) L. S. Bartell, L. S. Su et H. Yow, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, p. 1903.
(13) K. A. R. Mitchell, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 3500.
(14) J. Demuynck et A. Veillard, *J. Chem. Soc.*, D (*Chem. Com.*), 1970, p. 873.

(Laboratoire de Chimie de Coordination,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Mise en évidence d'une nouvelle famille, monoclinique de sulfates doubles anhydres* $M_IM_{III}(SO_4)_2$. Note (*) de MM. **Jean Bernard, René Perret** et **Pierre Couchot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les diffractogrammes des sulfates doubles d'indium $M_I\,In(SO_4)_2$, $M_I = K^+$, Rb^+, NH_4, Cs^+, s'indexent dans le système monoclinique; leurs mailles sont caractérisées par une valeur du rapport a/b des paramètres toujours proches de $\sqrt{3}$ et un angle β voisin de 110°. L'allure identique des spectres d'absorption infrarouge, présentée par les « aluns anhydres » hexagonaux et les sulfates doubles d'indium monocliniques, semble traduire l'existence de certaines similitudes dans les structures de ces deux séries de composés : la maille monoclinique proviendrait d'une déformation de la maille hexagonale, liée aux dimensions du cation trivalent In^{+++}.

Du seul point de vue cristallographique, les différents sulfates doubles $M_IM_{III}(SO_4)_2$ étudiés jusqu'à présent peuvent se classer en trois familles :

a. les composés $NaM_{III}(SO_4)_2$, ($M_{III} = Al^{+++}$, Ga^{+++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}) possèdent une maille orthorhombique avec $Z = 4$ [1] [2];

b. les composés $KM_{III}(SO_4)_2$, ($M_{III} = Sc^{+++}$, V^{+++}, Fe^{+++}) possèdent une maille monoclinique avec $Z = 2$, un rapport a/b des paramètres et un angle β respectivement de l'ordre de 1,60 et 94° [[2] à [5]];

c. les autres sulfates doubles $M_IM_{III}(SO_4)_2$ avec $M_I = K^+$, Rb^+, NH_4^+, Cs^+, Tl^+ et $M_{III} = Al^{+++}$, Ga^{+++}, Cr^{+++}, Sc^{+++}, Fe^{+++}, à l'exception de ceux cités précédemment, possèdent une maille hexagonale, avec un rapport c/a voisin de 1,7 et $Z = 1$ [[1], [2], [4], [6] à [11]].

TABLEAU I.

Paramètres cristallins des $M_I\,In(SO_4)_2$.

	En Å.			$\alpha \simeq 90°$; $\gamma \simeq 90°$.	
	a.	*b*.	*c*.	β.	*a/b*.
$KIn(SO_4)_2$	$8,46_3$	$4,87_4$	$8,47_7$	109°42′	1,736
$RbIn(SO_4)_2$	$8,54_4$	$4,90_2$	$8,88_2$	109°25′	1,743
$CsIn(SO_4)_2$	$8,58_2$	$4,95_6$	$9,26_0$	108°02′	1,732
$NH_4In(SO_4)_2$	$8,54_3$	$4,90_2$	$8,84_8$	109°55′	1,743

A notre connaissance, aucune étude radiocristallographique ne paraît avoir été faite sur les composés de ce type dans lequel le cation trivalent possède un numéro atomique supérieur au fer. Dans le présent travail, nous nous sommes limités aux sulfates doubles d'indium $M_I\,In(SO_4)_2$ ($M_I = K^+$, Rb^+, NH_4^+, Cs^+) auxquels correspondent comme d'ailleurs à

la plupart des composés cités précédemment, des hydrates à 12 H_2O appartenant à la série des aluns.

Les aluns d'indium sont obtenus par cristallisation de solutions aqueuses contenant le sulfate d'indium et le sulfate alcalin en proportion équimoléculaire [([12]), ([13])]. Leur déshydratation, à 250°C sous vide, conduit aux sulfates doubles anhydres, dont la composition a été vérifiée par analyse.

Les diffractogrammes électroniques effectués sur des sels doubles anhydres ont permis d'observer le plan des taches de diffraction $hk0$; ces taches sont situées aux nœuds d'un réseau de triangles approximativement équilatéraux. Cette observation nous a conduits à indexer facilement, dans le système monoclinique, les diffractogrammes X de poudre de ces composés, enregistrés sur films, en chambre Guinier de Wolff, à l'aide du rayonnement CuK_α. Les paramètres des mailles des sulfates anhydres d'indium étudiés sont rassemblés dans le tableau I. Les valeurs du rapport a/b des paramètres de mailles de ces composés, très proche de $\sqrt{3}$, ainsi que celles de l'angle β, voisin de 110°, sont très différentes de celles correspondant aux sulfates doubles monocliniques déjà connus et cités précédemment, caractérisés par $a/b \simeq 1{,}60$, $\beta \simeq 94°$, ces deux séries de composés monocliniques ne peuvent appartenir à une même famille cristallographique.

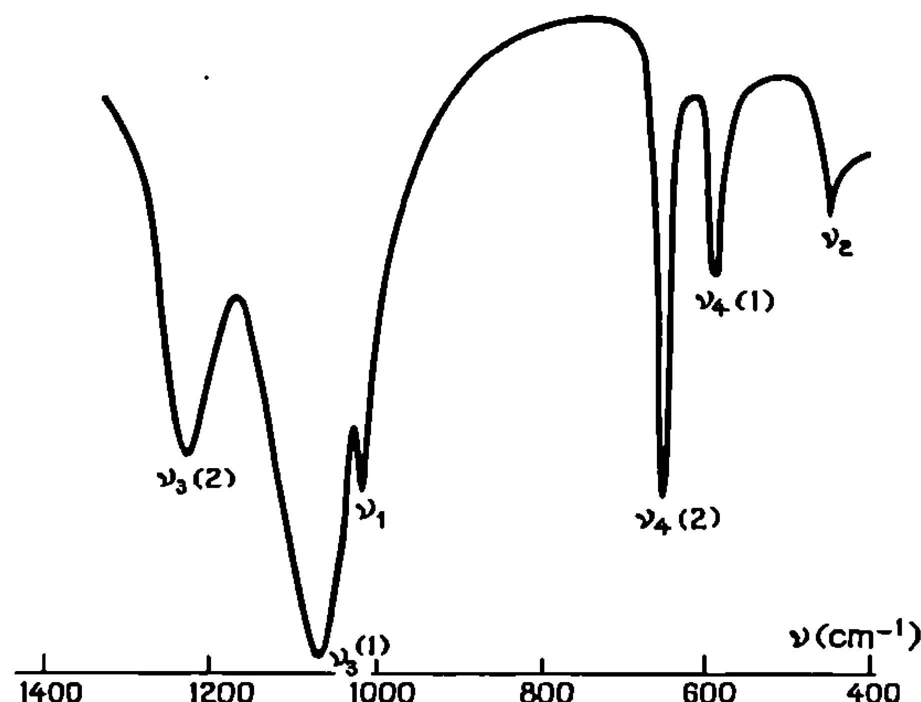


Fig. 1.

Fig. 1. — Spectre d'absorption infrarouge de $NH_4In(SO_4)_2$.

Les spectres d'absorption infrarouge des sels doubles d'indium ont été enregistrés dans le domaine de 400 à 1300 cm^{-1} sur un appareil « Beckman » IR 9 à partir d'échantillons préparés par pastillage en milieu KBr. Les spectres obtenus ont tous la même allure (*fig.* 1) identique

à celle des sulfates doubles du type aluns anhydres hexagonaux ([6]). Ils présentent tous les caractéristiques suivantes :

— il y a apparition de la bande $\nu_2(E)$ de SO_4^{--} ainsi que l'apparition de la bande attribuable à ν_1, inactives en infrarouge lorsque l'ion possède une symétrie tétraédrique;

— par levée partielle de dégénérescence, les bandes $\nu_3(F_2)$ et $\nu_4(F_2)$ éclatent chacune en deux bandes $\nu_3(1)$-$\nu_3(2)$ et $\nu_4(1)$-$\nu_4(2)$. Dans le tableau II, nous avons porté, d'une part les fréquences et les intensités

TABLEAU II.

Bandes d'adsorption de $M_I In(SO_4)_2$ *en infrarouge* (cm^{-1}).

[I] : infrarouge; [R] : Raman.

	ν_1.	ν_2.	ν_3 (1).	ν_3 (2).	ν_4 (1).	ν_4 (2).
$KIn(SO_4)_2$.....	1023 mF	455 mF	1068 TF	≃1255 F	594 F	654 TF
$RbIn(SO_4)_2$....	1024 mF	455 mF	1075 TF	≃1240 F	592 F	653 TF
$CsIn(SO_4)_2$.....	1027 mF	452 mF	1079 TF	≃1240 F	592 F	651 TF
$NH_4In(SO_4)_2$...	1025 mF	454 mF	1078 TF	≃1240 F	594 F	654 TF
SO_4^{--}(Td)......	$\nu_1(A_1)$ =981 [R]	$\nu_2(E)$ =451 [R]	$\nu_3(F_2)$ =1104 [I] [R]		$\nu_4(F_2)$ =613 [I] [R]	

des bandes de SO_4^{--} relatives aux quatre sulfates doubles d'indium, d'autre part, comme référence, les fréquences et les activités des modes fondamentaux de ce même anion possédant la symétrie T_d. Dans le cas des « aluns anhydres » hexagonaux, l'allure des spectres infrarouges peut s'interpréter en admettant que l'ion sulfate occupe un site C_3; en toute rigueur, il ne semble pas qu'il puisse en être de même dans le cas des composés d'indium monocliniques. Toutefois, l'allure semblable des spectres infrarouges semblerait indiquer une certaine analogie dans l'arrangement des atomes à l'intérieur des mailles.

Les valeurs des paramètres a et b des mailles de $M_I In(SO_4)_2$ paraissent le confirmer; leur rapport a_m/b_m reste très proche de $\sqrt{3}$; b_m conserve en outre une valeur voisine du paramètre a des aluns anhydres hexagonaux : par exemple $b_m = 4{,}90_2$ Å pour $NH_4In(SO_4)_2$; $a_h = b_h = 4{,}75_4$ Å pour $NH_4Ga(SO_4)_2$ ([9]). Comme l'indique la figure 2, la maille monoclinique correspondrait alors à une déformation de la maille hexagonale, par suite d'une rotation de l'axe c d'environ 20° autour de l'axe b. Cette déformation paraît liée aux dimensions du cation In^{+++} et, pour les éléments de la colonne III_B, elle semble apparaître lorsque le rapport des rayons ioniques $r_{M^+}/r_{M^{+++}}$ devient inférieur à 2,10.

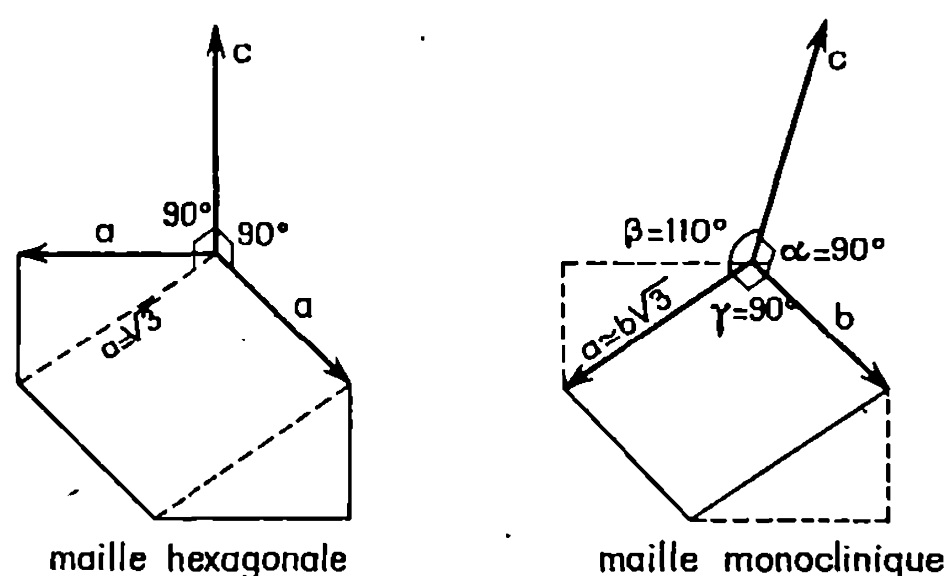


Fig. 2.

Passage du réseau des aluns anhydres hexagonaux au réseau des composés $M^{I}In(SO_4)_2$ monocliniques.

Nous signalerons en terminant que des travaux effectués actuellement dans nos laboratoires semblent indiquer l'existence de variétés monocliniques de $NH_4Sc(SO_4)_2$, $TlFe(SO_4)_2$ et $TlV(SO_4)$ avec des mailles très proches de celles des sulfates doubles d'indium.

(*) Séance du 5 octobre 1970.

(1) M. Cola, *Gazz. Chim. Ital.*, 90, 1960, p. 220.
(2) J. Bernard et P. Couchot, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 209.
(3) C. O. Hutton, *Amer. Min.*, 44, 1959, p. 1105.
(4) P. Couchot, F. Nguyen Minh Hoang et P. Perret, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(5) R. Perret, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 1970 (sous presse).
(6) P. Couchot, R. Mercier et J. Bernard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970 (sous presse).
(7) R. Perret et B. Rosso, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1038.
(8) O. Erämetsä et M. Haukka, *Suom. Kem.*, B, 41, 1969, p. 19.
(9) W. Franke et G. Henning, *Acta Cristall.*, 19, 1965, p. 870.
(10) L. Vegard et A. Maurstad, *Z. Krist.*, 69, 1928, p. 519.
(11) J. M. Manoli, P. Herpin et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 98.
(12) Rössler, *J. Prakt. Chem.*, 7, 1873, p. 14.
(13) Soret, *Arch. Sci. Phys. Nat.*, Genève, 10, 1883, p. 300; 12, 1884, p. 553; 13, 1885, p. 5.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences,
32, *rue Mégevand*, 25-*Besancon, Doubs*
et *Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides*
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, *boulevard Gabriel*, 21-*Dijon,*
Côte-d'Or.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline du méthoxy-2 [hydroxy-1′ éthyl] benchrotrène.* Note (*) de MM. YVES DUSAUSOY, JEAN PROTAS, JACK BESANÇON et JEAN TIROUFLET, présentée par M. Jean Wyart.

L'énantiomère dextrogyre de la forme F 70°C du méthoxy-2 [hydroxy-1′ éthyl] benchrotrène cristallise dans la tétartoèdrie holoaxe du système hexagonal, $a = 7{,}26$ Å et $c = 40{,}35$ Å. La structure cristalline a été résolue par analyse de la fonction de Patterson et des sections de densité électronique. Le facteur résiduel est de 0,077. Les 410 taches indépendantes de diffraction ont été enregistrées sur chambre de Weissenberg. Dans la systématique de Cahn, Ingold, Prelog, la configuration relative des deux groupes chiraux correspond, soit à (1 R) méthoxy-2 [(S) hydroxy-1′ éthyl] benchrotrène, soit à la combinaison énantiomère (1 S) [R].

Une publication récente ([1]) décrit la synthèse de plusieurs composés benchrotréniques présentant deux groupes chiraux : un groupe dont la chiralité est d'origine métallocénique et un groupe dont la chiralité est d'origine carbonée. La configuration *relative* proposée a été définie en établissant successivement la configuration *absolue* de chacun des groupes (comparaison de courbes de dispersion rotatoire pour la chiralité métallocénique, méthode de Horeau pour la configuration absolue de la chaîne carbonée). Cette voie d'approche suppose que les deux configurations absolues sont définies avec certitude. Or on sait que toutes les méthodes de filiation utilisées pour la détermination des configurations absolues laissent subsister une certaine marge d'incertitude.

Pour confirmer les configurations *relatives* proposées nous avons entrepris la détermination de la structure cristalline de l'énantiomère dextrogyre

TABLEAU.

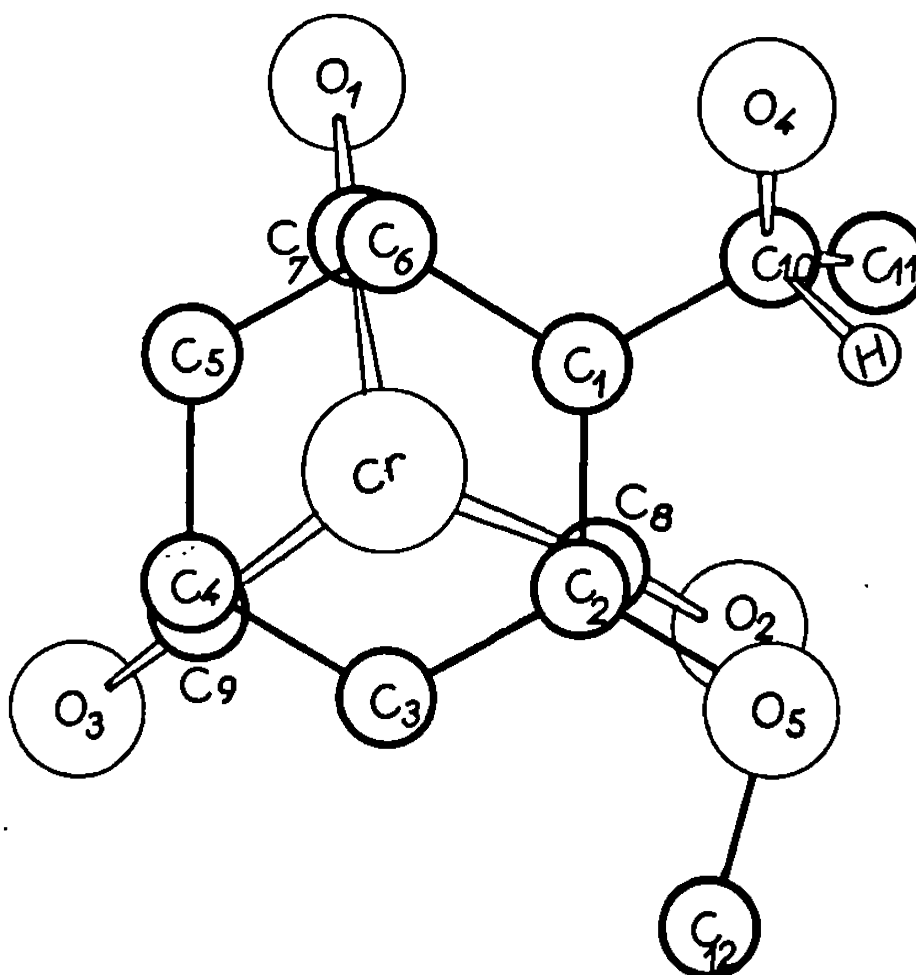
	x.	$10^4\sigma x$.	y.	$10^4\sigma y$.	z.	$10^4\sigma z$.	B(Å²).	σ_B(Å²).
Cr........	0,1036	6	0,3094	5	0,1666	0	3,7534	0,5904
C 1........	0,9537	35	0,4812	40	0,1948	5	3,9775	0,5584
C 2........	0,0330	40	0,5791	42	0,1617	6	4,0448	0,5293
C 3........	0,2308	40	0,6538	42	0,1488	6	4,1444	0,5163
C 4........	0,3769	32	0,6369	40	0,1732	6	3,8449	0,4697
C 5........	0,3208	41	0,5455	40	0,2068	6	4,2743	0,5883
C 6........	0,1079	45	0,4696	51	0,2170	8	5,2175	0,7410
C 7........	0,0062	40	0,0555	46	0,1914	6	5,4310	0,6152
C 8........	0,9048	48	0,1517	45	0,1354	7	5,3871	0,6384
C 9........	0,2647	40	0,2366	40	0,1415	6	4,5039	0,6006
C 10.......	0,7306	43	0,3971	42	0,2055	6	4,4420	0,5757
C 11.......	0,5857	35	0,1529	39	0,2024	6	4,0111	0,6000
C 12.......	0,9075	47	0,6444	45	0,1077	7	5,6336	0,7103
O 1.......	0,9672	33	0,9133	32	0,2076	5	6,7534	0,4675
O 2.......	0,7633	38	0,0564	38	0,1173	4	7,0726	0,5414
O 3.......	0,3752	29	0,1850	30	0,1278	5	5,3868	0,4390
O 4.......	0,7283	35	0,4527	33	0,2404	4	5,2120	0,4129
O 5.......	0,8677	23	0,5808	23	0,1447	4	3,6779	0,3311

(F 70°C; $[\alpha]_D^{23}$ + 223°) de l'une des formes du méthoxy-2 [hydroxy-1'éthyl] benchrotrène qui apparaît un composé de référence essentiel.

Cet alcool cristallise dans la classe tétartoédrique holoaxe 6 du système hexagonal, groupes d'espace possibles $P\,6_1$ ou $P\,6_5$ avec les caractéristiques suivantes :

$$a = 7{,}26 \pm 0{,}01\ \text{Å}, \quad c = 40{,}35\ \text{Å} \pm 0{,}05\ \text{Å}, \quad d_{calc} = 1{,}55.$$

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif d'intégration, en utilisant le rayonne-



ment K_α du cuivre. Sept strates du réseau réciproque *kl* ont permis d'obtenir 410 taches indépendantes de diffraction. Celles-ci, mesurées par méthode optique en les comparant à une échelle d'intensités connues, ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. La mise à l'échelle relative entre strates a été faite avec les taches ($h0l$) et ($0kl$). L'analyse des sections de la fonction de Patterson a permis de déterminer les coordonnées de l'atome de chrome. Celles-ci, affinées par une méthode de moindres carrés conduisent au facteur résiduel R = 0,335. Des sections de la fonction de densité électronique font alors apparaître le noyau benzène et le trépied carbonyle, puis le reste de la molécule. Un affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un coefficient d'agitation thermique isotrope et individuel, conduit alors à un facteur résiduel R = 0,077.

Le tableau donne les coordonnées fractionnaires et l'agitation thermique de chaque atome.

La figure donne les configurations relatives et les conformations de la molécule étudiée. Mais la configuration absolue ne peut être précisée puisque

le choix du groupe d'espace, dans lequel la structure a été résolue, est arbitraire.

On doit noter deux résultats essentiels :

— Les configurations relatives des deux éléments chiraux sont précisément celles proposées par Tirouflet et Besançon. Il en résulte que les deux configurations absolues qui ont servi de support sont probablement exactes.

— Pour ce qui concerne l'orientation du groupe $Cr(CO)_3$ par rapport au cycle hexagonal on observe la conformation normalement attendue pour un effet prépondérant du groupe méthoxy.

Une étude ultérieure de la diffusion anormale permettra de déterminer le groupe d'espace exact et d'en déduire la configuration absolue globale de la forme active étudiée.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) J. Besançon et J. Tirouflet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 861.

(Y. D. et J. P. : *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., Faculté des Sciences,* 94, *avenue de Lattre-de-Tassigny,* 54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle;*

J. B. et J. T. : *Laboratoire de Chimie organique générale, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences,* 6, *boulevard Gabriel,* 21-*Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et structure du rhodite de calcium* $CaRh_2O_4$. Note (*) de Mlle **Jacqueline Preudhomme**, présentée par M. Georges Chaudron.

$CaRh_2O_4$ est orthorhombique, groupe d'espace P *nam*-D_{2h}^{16}, avec $a_0 = 9{,}07$, $b_0 = 10{,}77$, $c_0 = 3{,}085$ Å. Il possède la même structure que $CaFe_2O_4$.

La bibliographie ne fait pas mention du rhodite de calcium $CaRh_2O_4$. Nous avons synthétisé ce composé par chauffage progressif d'un mélange équimoléculaire de carbonate de calcium et de sesquioxyde de rhodium à des températures successives de 970°C (3 jours), 1040, 1150, 1200 et 1260°C (un jour supplémentaire pour chaque traitement).

Le composé est formé dès le premier traitement à 970°, mais les bandes du spectre infrarouge sont moins fines que pour le composé obtenu à 1150°C. Cette dernière température paraît représenter un optimum au point de vue préparatif. On note en effet, pour les échantillons obtenus à des températures supérieures à 1200°C, une altération du spectre infrarouge suggérant un début de décomposition. Les résultats exposés dans cette Note correspondent à l'échantillon synthétisé à 1150°.

La diffraction des rayons X donne un diagramme de poudre semblable à celui de $CaFe_2O_4$ et $CaCr_2O_4$ orthorhombique. Cette analogie apparaît dans le tableau I, qui donne les positions comparées des premières raies X de ces trois composés. Le tableau II donne le dépouillement du diagramme X de $CaRh_2O_4$, effectué par comparaison avec les diagrammes X de $CaFe_2O_4$ et $CaCr_2O_4$.

Ce diagramme présente les extinctions systématiques suivantes :

(h 0 l) présent uniquement pour $h = 2n$;

(0 k l) présent uniquement pour $k + l = 2n$,

Tableau I.

h k l.	*d.* $CaCr_2O_4$.	$CaFe_2O_4$.	$CaRh_2O_4$.
0 2 0	5,26	5,35	5,39
1 2 0	4,522	4,615	4,632
2 0 0	4,522	4,615	4,532
2 2 0	3,435	3,493	3,467
1 3 0	3,288	–	3,337
3 1 0	2,902	2,953	2,904
2 3 0	2,782	–	2,819
0 4 0	2,644	2,667	2,693
3 2 0	2,620	2,667	2,632
1 4 0	2,541	–	2,574
2 0 1	2,481	2,526	2,558
3 3 0	2,290	2,327	2,312
2 4 0	2,290	2,303	2,312

TABLEAU II.

Dépouillement du diagramme X de poudre de $CaRh_2O_4$ (λ : FeK_α).

h k l.	I.	d_{obs}.	d_{calc} (*).	$d_{obs} - d_{calc}$.
0 2 0	3	~5,392	5,385	+0,007
1 2 0	11	4,632	4,630	+0,002
2 0 0	20	4,532	4,535	—0,003
2 2 0	6	3,467	3,469	—0,002
1 3 0	2	~3,337	3,338	—0,001
3 1 0	6	2,904	2,911	—0,007
2 3 0	5	~2,819	2,815	+0,004
1 1 1			2,819	0,000
0 4 0	30	2,693	2,692	+0,001
3 2 0	50	2,632	2,636	—0,004
1 4 0	75	2,574	2,581	—0,007
2 0 1	?	2,558	2,551	+0,007
2 4 0	10	2,312	2,315	—0,003
3 3 0			2,312	0,000
4 0 0	6	2,269	2,267	+0,002
1 3 1			2,266	+0,003
3 1 1	2	2,119	2,117	+0,002
3 2 1	5	2,004	2,004	0,000
1 4 1	10	1,982	1,980	+0,002
2 5 0	4	~1,943	1,946	—0,003
3 3 1	23	1,853	1,850	+0,003
2 4 1			1,852	+0,001
4 0 1	15	1,825	1,827	—0,002
4 1 1	7	1,799	1,801	—0,002
0 6 0			1,795	+0,004
2 6 0	5	1,668	1,669	—0,001
4,3 1	4	1,6275	1,628	—0,0005
0 0 2	10	~1,546	1,5425	+0,0035
3 6 0			1,543	+0,003
5 1 1			1,547	—0,001
1 6 1	7	1,5293	1,5293	0,0000
4 4 1	13	1,510	1,512	—0,002
6 0 0			1,512	—0,002

(*) Pour les dimensions de maille : $a_0 = 9{,}07$, $b_0 = 10{,}77$, $c_0 = 3{,}085$ Å.

TABLEAU III.

Composé.	a_0.	b_0.	c_0.	V.
$CaCr_2O_4$	9,065	10,60	2,970	285,4
$CaFe_2O_4$	9,215	10,68	3,024	297,6
$CaRh_2O_4$	9,07	10,77	3,085	301,4

extinctions qui sont celles du groupe P*nam*-D_{2h}^{16}, groupe auquel appartiennent $CaCr_2O_4$ et $CaFe_2O_4$ [(1), (2)].

Enfin, les dimensions de maille (calculées d'après nos propres résultats expérimentaux) sont également du même ordre de grandeur (tableau III).

L'ensemble de ces résultats indique que $CaRh_2O_4$ possède vraisemblablement la même structure que $CaFe_2O_4$.

Nos conclusions étant tirées de l'étude d'un diagramme X de poudre, on ne peut évidemment considérer que cette structure (à symétrie relativement peu élevée) est définitivement prouvée. Cependant, l'ensemble des analogies observées, le fait qu'il est possible de rendre compte de toutes les raies du diagramme X, et la bonne concordance entre valeurs observées et calculées des distances réticulaires *d*, constituent autant d'arguments en faveur de l'analogie de structure proposée.

Nous avons également étudié le spectre infrarouge de $CaRh_2O_4$.

Ce spectre est trop compliqué pour que l'on puisse espérer en proposer une interprétation détaillée. Mais cette complexité même est normale si l'on tient compte du fait que, dans les structures du type $CaFe_2O_4$, les groupes coordonnés sont notablement déformés [3].

Signalons pour terminer qu'il est également possible de synthétiser les composés $SrRh_2O_4$ et $BaRh_2O_4$, dont la structure est toutefois différente de celle de $CaRh_2O_4$. Leur étude est en cours.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) E. F. Bertaut, P. Blum et G. Magnano, *Bull. Soc. franç. Min.-Crist.*, 79, 1956, p. 536.
(2) F. P. Glasser et L. S. Dent Glasser, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46, 1963, p. 377.
(3) B. F. Decker et J. S. Kasper, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 332.

*(Université de Liège,
Laboratoire de Chimie générale,
4000, Sart Tilman par Liège,
Belgique.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les chloresulfates des métaux du groupe III.B. Caractérisation de* Al $(SO_3Cl)_3$. *Préparation et caractérisation de* Ga$(SO_3Cl)_3$. Note (*) de MM. **Bernard Vandorpe, Michel Drache** et **Bernard Dubois**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont préparé et isolé les composés de formules globales MCl_3, $3SO_3$ (M = Al, Ga) qu'ils caractérisent par spectrométrie infrarouge comme chloresulfates $Al(SO_3Cl)_3$ et $Ga(SO_3Cl)_3$. Ils en étudient le comportement thermique de la température ambiante à 1000°C. Le spectre de diffraction X de $Ga(SO_3Cl)_3$ est donnée pour la première fois.

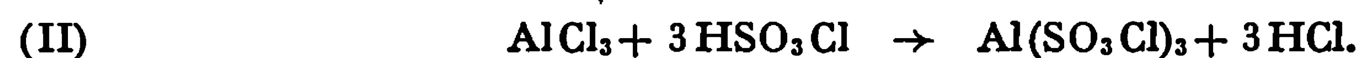
Si les chloresulfates de métaux monovalents M^ISO_3Cl sont connus et ceux des métaux divalents $M^{II}(SO_3Cl)_2$ signalés, on ne relève dans la bibliographie que très peu de renseignements concernant les sels des métaux trivalents. Le seul composé assimilable à un chloresulfate est le sel d'aluminium formulé $AlCl_3$, $3SO_3$ [1]. Cinq autres composés d'addition du même type : $AlCl_3$, 1 et $2SO_3$ [2]; $SbCl_3$, 1 et $2SO_3$ [3]; $AsCl_3$, SO_3 [4] sont signalés sans qu'on puisse les considérer comme chloresulfates. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux sels de métaux trivalents et plus précisément au sel d'aluminium qui n'a fait l'objet d'aucune caractérisation et au sel de gallium totalement inconnu à ce jour.

Les préparations ont été réalisées à partir des chlorures $AlCl_3$ ou $GaCl_3$ par action de SO_3 en utilisant SO_2 comme solvant. On opère à — 15°C et à l'abri de l'humidité. Dès le contact entre les réactifs, un précipité se forme. Celui-ci est isolé puis lavé plusieurs fois à SO_2 et séché sous une pression de l'ordre de 20 mm de mercure. Les précipités obtenus avec $AlCl_3$ et $GaCl_3$ sont blancs et pulvérulents. Les résultats des analyses sont reportés dans le tableau I [Al (*a*) et Ga]. Dans les deux cas, les rapports $Cl/S^{VI}/M$ sont voisins de 3/3/1 et les bilans pondéraux sont en accord avec les formules globales $AlCl_3$, $3SO_3$ et $GaCl_3$, $3SO_3$. Les réactions de préparation s'écrivent sous la forme générale :



(I) $$MCl_3 + 3SO_3 \rightarrow MCl_3, 3SO_3.$$

Les essais ont été repris dans les mêmes conditions en utilisant HSO_3Cl à la place de SO_3; seul $AlCl_3$ réagit dans le sens prévu. Les rapports $Cl/S^{VI}/Al$ donnés par l'analyse [tableau I, Al (*b*)] et le bilan pondéral sont en accord avec la formation du sel d'aluminium précédent. Pour conserver l'entité stable SO_3Cl^- présente dans HSO_3Cl, nous écrivons alors la réaction



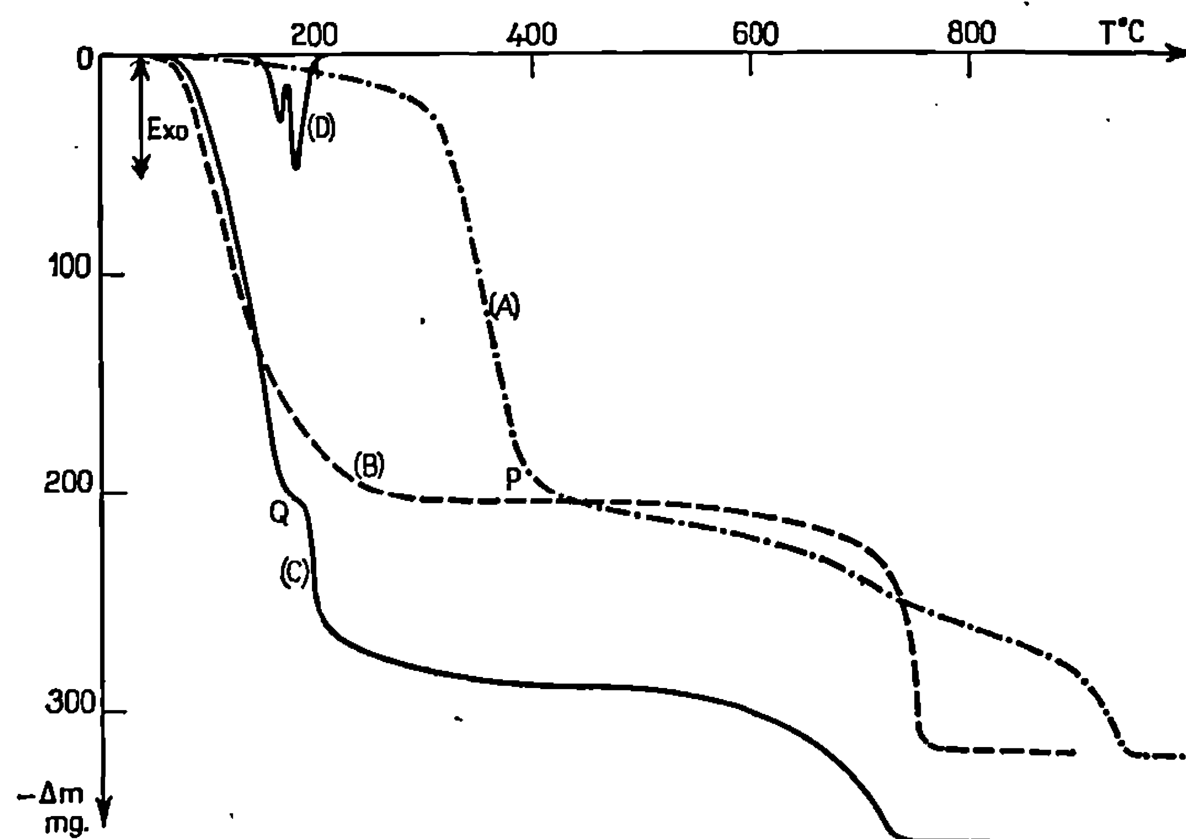
(II) $$AlCl_3 + 3HSO_3Cl \rightarrow Al(SO_3Cl)_3 + 3HCl.$$

La formation de HCl a été vérifiée par spectrométrie infrarouge de la phase gaz dégagée lors d'essais sans solvant.

Malgré leurs formulations différentes, les composés d'aluminium obtenus dans les réactions (I) et (II) sont identiques comme le montrent, en plus des dosages, le comportement thermique, le comportement chimique et le spectre infrarouge.

Les produits obtenus dans chacun des cas (Al ou Ga) sont purs aux erreurs de dosages près. Nous nous sommes intéressés à leur structure; il s'agit de savoir si ces produits sont de simples composés d'addition MCl_3, $3SO_3$ ou réellement des chloresulfates $M(SO_3Cl)_3$.

Les spectres d'absorption infrarouge des deux composés ont été étudiés de 450 à 1500 cm^{-1}. Ils ont été obtenus à partir d'échantillons solides finement broyés et placés entre deux fenêtres en AgCl, ces opérations étant effectuées



Thermogrammes : 150°/h, $Al(SO_3Cl)_3$ (A); $Ga(SO_3Cl)_3$ (C) et 12,5°/h $Ga(SO_3Cl)_3$ (B). Analyse thermique différentielle : 150°/h, $Ga(SO_3Cl)_3$ (D).

en boîte sèche. Ils sont parfaitement résolus et reproductibles. Les fréquences observées pour nos produits (tableau II) correspondent avec un léger décalage à celles d'autres chloresulfates connus [([5]), ([6])]. Nous retrouvons les raies attribuées ([6]) à SO_3Cl^-. Sans entrer dans le détail de ces attributions, nous pouvons dire que SO_3Cl^- est présent dans nos produits. Nous formulons ceux-ci $Al(SO_3Cl)_3$ et $Ga(SO_3Cl)_3$. Ils apparaissent comme les premiers chloresulfates de métaux trivalents connus.

La courbe (A) représente le thermogramme de $Al(SO_3Cl)_3$ avec un régime de chauffe de 150°/h. La décomposition devient notable à partir de 280°C; en P vers 440°C, on obtient le sulfate d'aluminium comme l'indiquent les dosages et le cliché de diffraction X du résidu. SO_2Cl_2, caractérisé par spectrométrie infrarouge, semble être le seul composé de la phase gaz. Les variations pondérales correspondent à la dégradation :



(III) $$2\,Al(SO_3Cl)_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3\,SO_2Cl_2.$$

L'évolution aux températures supérieures est celle du sulfate d'aluminium pur.

Avec $Ga(SO_3Cl)_3$, nous retrouvons un mécanisme analogue à (III) :

(IV) $$2\,Ga(SO_3Cl)_3 \rightarrow Ga_2(SO_4)_3 + 3\,SO_2Cl_2.$$

Ce mécanisme ne s'observe seul qu'avec des régimes de chauffe lents [12,5°/h par exemple, courbe (B)]. L'analyse et le spectre X du résidu, la masse de la phase gaz et sa caractérisation par infrarouge confirment le schéma (IV).

TABLEAU I.

Analyse des chloresulfates.

	Masse hydrolysée (mg).	$M \times 10^3$.	$S \times 10^3$.	$Cl \times 10^3$.	$\frac{S}{M}$.	$\frac{Cl}{M}$.	Bilan pondéral (mg).
Al (a)	412,2	1,09	3,30	3,20	3,02	2,94	407,1
	718,6	1,94	5,70	5,80	2,94	2,99	714,9
	739,7	2,00	5,85	6,00	2,93	3,00	744,5
Al (b)	387,5	1,02	2,96	3,13	2,90	3,06	385,6
	708,5	1,89	5,59	5,72	2,96	3,03	701,7
Ga	709,6	1,72	5,14	4,99	2,98	2,90	708,1
	683,8	1,62	4,84	4,85	2,99	3,00	672,7
	603,8	1,45	4,31	4,26	2,93	2,98	597,5

Par contre, avec des régimes de chauffe plus rapides [150°/h, courbe (C)] au schéma (IV) qui reste prépondérant, se superpose un second mécanisme comme le montre l'inflexion (Q) en cours de la première perte. Ceci est confirmé par le double pic (effet exothermique) observé sur la courbe d'analyse thermique différentielle [courbe (D)]. L'étude de ce second mécanisme est actuellement en cours.

TABLEAU II.

Tableau comparatif des spectres infrarouges de différents chloresulfates.

Ga^{3+}.	Al^{3+}.	Ni^{2+}.	Mn^{2+}.	Sr^{2+}.	Ca^{2+}.	Attributions.
500	480	505	–	–	–	$2\nu_6$
515	525	–	532	535	545	$\nu_3(A)$
–	–	–	549	–	568	
540	–	565	–	569	–	$\nu_5(E)$
–	–	–	560	–	599	
590	590 } Bande large	605	635	613	637	$\nu_2+\nu_6$
640	660 } Bande large	645	–	639	657	$\nu_1-\nu_2$
765	775	–	–	–	770	$\nu_3+\nu_6$
–	–	–	876	871	869	$\nu_6+\nu_5$
925	960	960	980	975	972	$\nu_2+\nu_5$
–	– } Bande large	1060	1070	1071	1077	$\nu_1(A)$
1055	1075 } Bande large	1080	1080	1082	1100	$2\nu_3$
1130	1160	1185	1235	1261	1242	$\nu_4(E)$
		1270	1302	–	1306	$\nu_1+\nu_6$

$Al(SO_3Cl)_3$ n'a pu être obtenu à l'état cristallisé malgré les nombreux recuits auxquels il a été soumis. Par contre, par recuit à 50°C pendant plusieurs jours on a pu obtenir $Ga(SO_3Cl)_3$ bien cristallisé. Son spectre de

TABLEAU III.

Spectre de diffraction X *de* $Ga(SO_3Cl)_3$.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}\times 100$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}\times 100$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}\times 100$.
7,48	100	2,97	11	2,43	6
4,22	20	2,90	7	2,27	7
3,81	22	2,83	6	2,07	6
3,55	20	2,64	5	1,74	7
3,39	22	2,61	6	1,71	13
3,32	16				

diffraction X, net et reproductible, montre bien qu'il s'agit d'un composé nouveau. Les résultats de cette étude (d et I/I_0 déterminés par dépouillement au microdensitomètre) sont reportés dans le tableau III.

En conclusion, nos essais ont permis de synthétiser les composés $Al(SO_3Cl)_3$ déjà signalé, et $Ga(SO_3Cl)_3$ inconnu à ce jour. Leurs spectres infrarouges permettent de leur attribuer la nature de chloresulfates, ce que confirme la dégradation thermique. Seul $Ga(SO_3Cl)_3$ a pu être caractérisé par son diffractogramme X.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) G. H. WEINREICH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2820-2826.
(2) P. T. PARKER, Brevet U. S. n° 3.242.147 (260-80.7), 1966.
(3) H. A. LEHMANN et L. RIESEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 371, nos 5-6, 1969, p. 281-288.
(4) L. RIESEL et H. A. LEHMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 371, nos 5-6, 1969, p. 289-294.
(5) S. NOËL, G. PALAVIT et J. C. FISCHER, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1044.
(6) CIRUNA et ROBINSON, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 1715.

(Faculté des Sciences de Lille,
*Laboratoire de Chimie minérale I-C.*8,
B. P. n° 36,
59-*Lille-Gare, Nord.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la stœchiométrie des oxydes de terbium.* Note (*) de MM. **Yves Wilbert**, **Alain Duquesnoy** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Les conductivités des deux oxydes non stœchiométriques $TbO_{1,5+y}$ cubique et $Tb_{1,714-z}$ rhomboédrique sont des fonctions linéaires de l'écart à la stœchiométrie. Les auteurs en déduisent les limites d'existence de ces deux phases entre 800 et 1000°C pour des pressions d'oxygène d'équilibre inférieures à 1 atm.

Dans une Note précédente ([1]), l'étude des variations isobares et isothermes de la résistance électrique d'une pellicule polycristalline d'oxyde de terbium de formule TbO_X jointe à une étude radiocristallographique à haute température a confirmé que seules existent, entre 600 et 1200°C pour des pressions d'oxygène inférieures à 1 atm, deux phases non stœchiométriques :

— la phase cubique centrée de formule $TbO_{1,5+y}$;

— la phase rhomboédrique pseudocubique de formule $TbO_{1,714-z}$.

La figure 1 reproduit de façon schématique l'évolution des principales raies de diffraction X de l'oxyde de terbium à la pression d'oxygène constante de 0,21 atm dans le sens des températures croissantes. Ces deux phases non stoechiométriques dérivent de la tructure fluorine de l'oxyde TbO_2 stœchiométrique ([2]).

Dans le but d'établir une relation expérimentale liant la composition chimique et la résistance électrique de l'oxyde TbO_X, nous avons suivi à trois températures 800, 900 et 1 000°C les variations de composition de ces deux oxydes cubique et rhomboédrique en fonction de la pression d'oxygène.

La technique utilisée pour effectuer cette étude thermogravimétrique isotherme est celle déjà employée lors de la détermination de la stœchiométrie de l'oxyde de praséodyme [([3]), ([4])].

Nos résultats expérimentaux, représentés dans la figure 2, sont en accord vers les hautes pressions d'oxygène, avec les précédentes déterminations effectuées à $\pm$ 1 mm de mercure [([5]) à ([7])]. Notre étude thermogravimétrique permet d'atteindre une plus grande précision puisque les pressions d'oxygène sont mesurées et réalisées jusqu'à 10^{-16} atm à 1000°C en utilisant l'oxyde de niobium Nb_2O_5 comme sonde ([8]). Le rapport $X = O/Tb$ est mesuré à $\pm 0,001$.

Le passage de la phase cubique à la phase rhomboédrique ne fait pas apparaître sur les courbes $X = f(\log p_{O_2})$ de discontinuité du fait de la coexistence de ces deux phases dans un large intervalle de pressions d'oxygène. Cette zone biphasée, nommée « pseudophase » par certains auteurs ([7]) résulte d'une vitesse de transformation entre les deux phases si lente

que l'on aboutit à de faux équilibres, et conduit à une incertitude sur l'étendue des domaines de celles-ci.

Aussi nous avons utilisé une autre méthode pour définir leurs limites. La comparaison des variations de la composition et de celles de la résis-

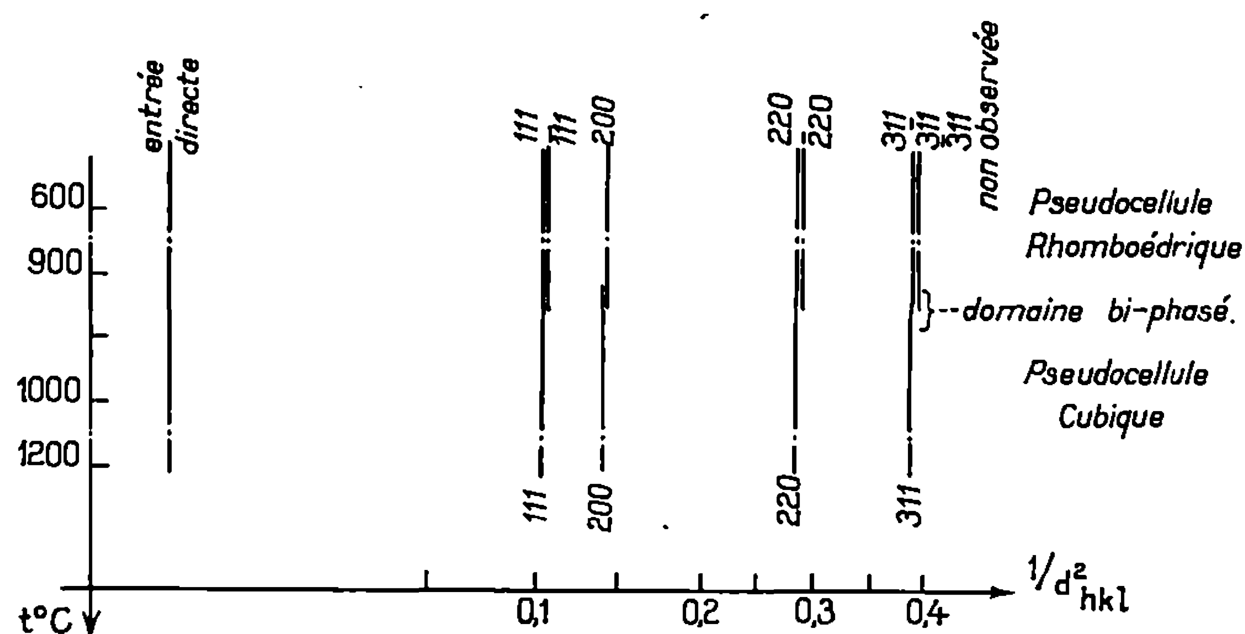


Fig. 1. — Évolution à température croissante des principales raies de diffraction X de l'oxyde de terbium à la pression d'oxygène constante de 0,21 atm.

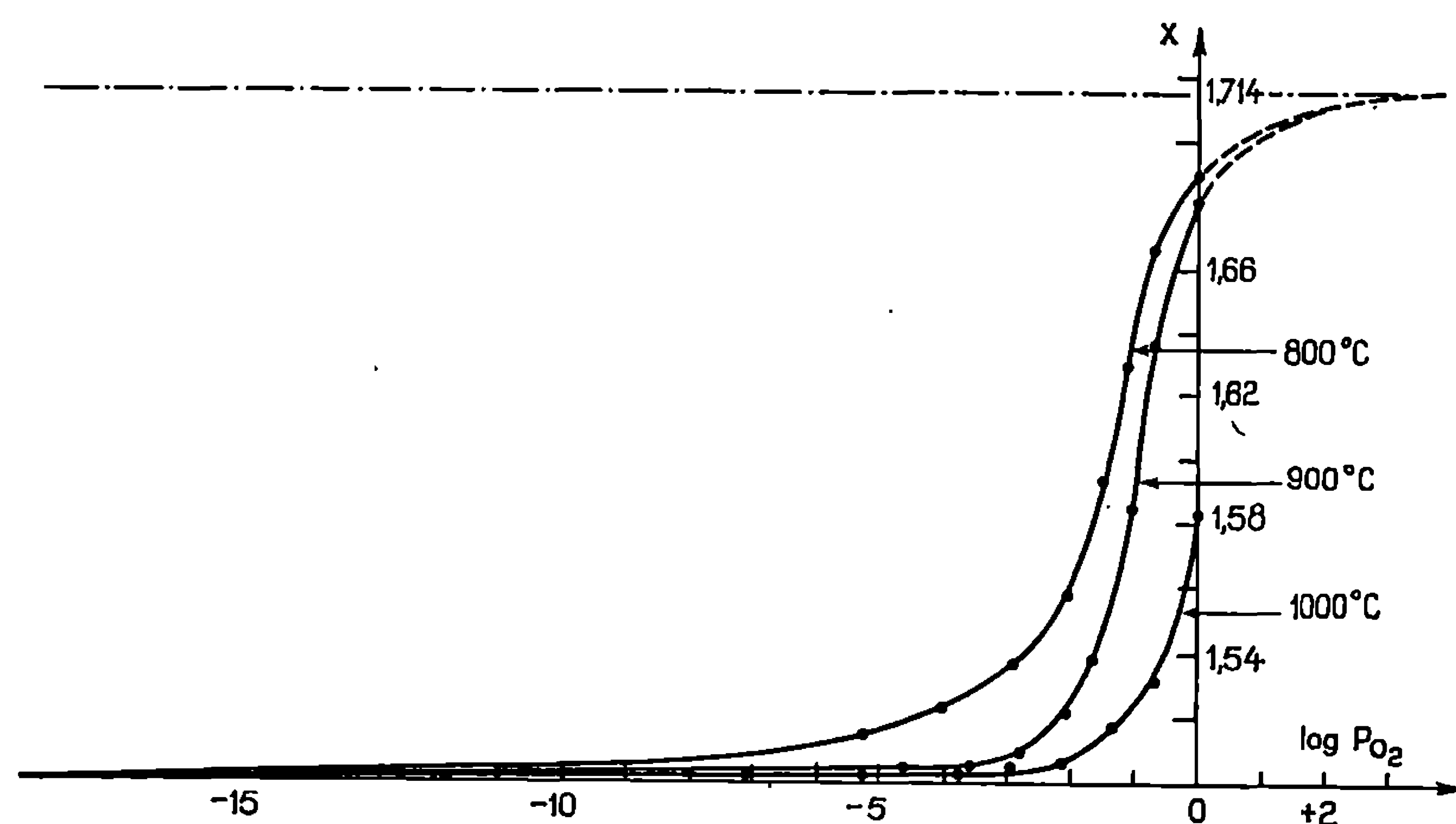


Fig. 2. — Variations isothermes de la composition chimique X de l'oxyde de terbium TbO_X en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre (diagramme X, $\log p_{O_2}$).

tance électrique en fonction de la pression d'oxygène (*fig.* 3) montre que les conductivités des deux oxydes sont des fonctions linéaires de l'écart à la stœchiométrie :

— à température constante, la résistance électrique R_X de la phase cubique centrée est reliée à la composition X de TbO_X par la relation

$$\frac{1}{R_X} - \frac{1}{R_{1,5}} = K_1 . X \qquad (K_1, \text{ fonction de T})$$

ou encore par l'intermédiaire des conductances $C_X - C_{1,5} = K_1 . X$; $C_{1,5}$ est la conductance extrapolée de l'oxyde limite $TbO_{1,5}(Tb_2O_3)$; cette valeur correspond à la conductance intrinsèque de Tb_2O_3, très petite et sensiblement indépendante de la température (faisceau de droites concourantes);

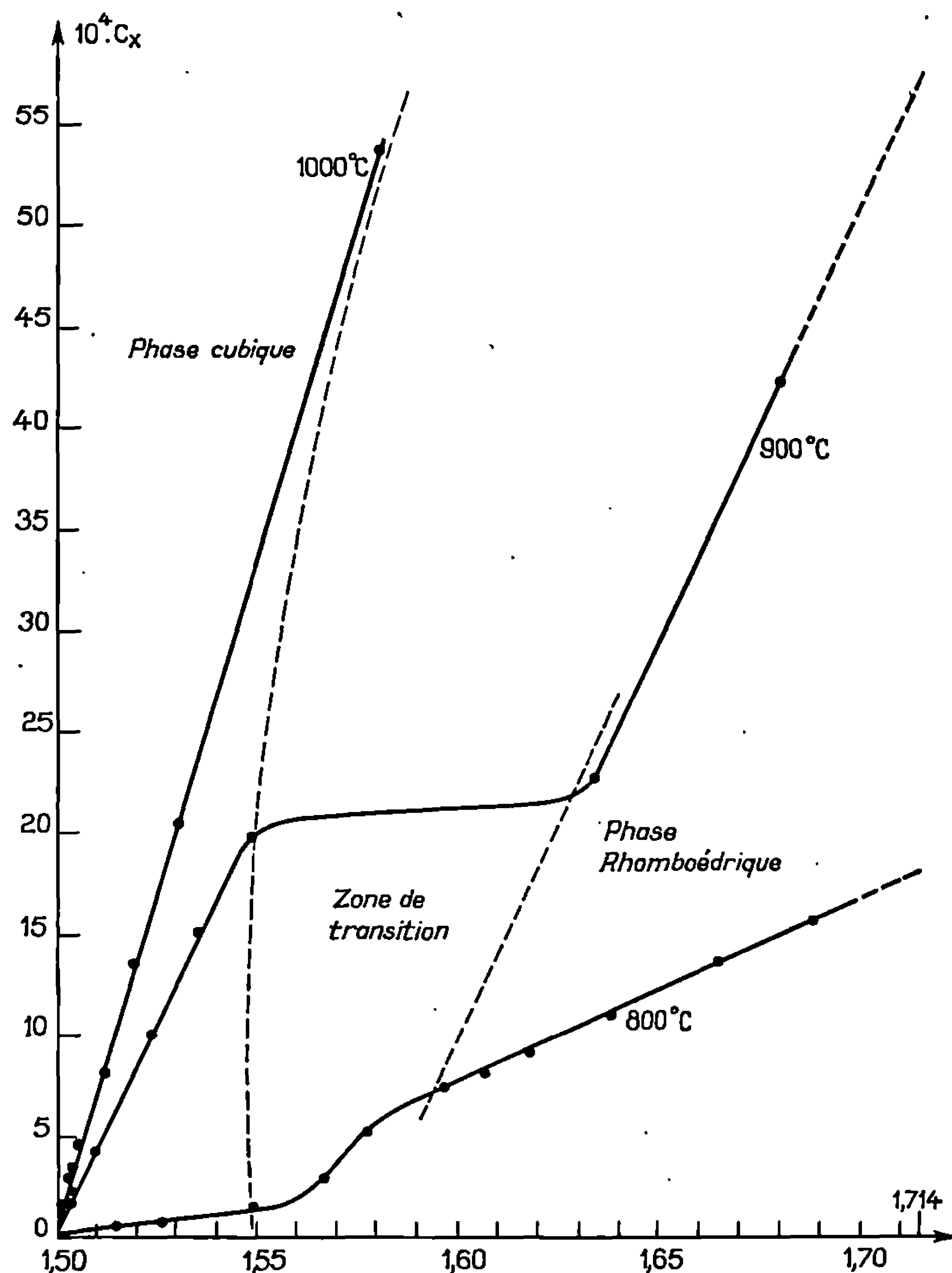


Fig. 3. — Variations isothermes des conductances des oxydes de terbium cubique centré et rhomboédrique pseudocubique en fonction de X (diagramme C_X, X) et domaines d'existence des deux phases.

— de même, la conductance C_X de la phase rhomboédrique est également dans un grand domaine de composition, une fonction linéaire de X, de la forme :

$$C_X - C_0 = K_2 . X,$$

avec K_2 fonction de T, la constante C_0 étant pour cette phase une fonction de la température (droites non concourrantes).

Les courbes $C_X = f(X)$ à la différence des courbes $X = f(\log p_{O_2})$, présentent des changements de pente nets qui délimitent les domaines des deux phases :

	Phase cubique.	Phase rhomboédrique.
800°C.....	$TbO_{1,50}$–$TbO_{1,55}$	$TbO_{1,60}$–$TbO_{1,714}$ ([7])
900°C.....	$TbO_{1,50}$–$TbO_{1,55}$	$TbO_{1,64}$–$TbO_{1,714}$ ([7])
1000°C.....	$TbO_{1,50}$–TbO_X avec $X > 1,58$	–

Les limites supérieures de la phase cubique à 1000°C et de la phase rhomboédrique au-dessus de 800°C ne peuvent être obtenues qu'à des pressions d'oxygène supérieures à 1 atm non réalisables dans nos expériences. Les déterminations de L. Eyring et ses collaborateurs ([7]) à températures inférieures à 800°C montrent que cette limite est voisine de $TbO_{1,714}$ pour la phase rhomboédrique; les courbes isothermes $X = f(\log p_{O_2})$ à 800 et 900°C ont tendance à devenir asymptotiques à la droite $X = 1,714$ (*fig.* 2).

(*) Séance du 28 septembre 1970.

([1]) Y. Wilbert et F. Marion, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 736.
([2]) L. Eyring et B. Holmberg, *Adv. Chem. Ser.*, 39, 1963, p. 46.
([3]) Y. Wilbert, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1539.
([4]) Y. Wilbert, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 316.
([5]) E. D. Guth et L. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5242.
([6]) B. G. Hyde, D. J. M. Bevan et L. Eyring, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 259, série A, 1966, p. 583.
([7]) J. Kordis et L. Eyring, *J. Phys. Chem.*, 72, n° 6, 1968, p. 2044.
([8]) J. J. Oehlig, H. Le Brusq et F. Marion, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1774.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences,
33, *rue Saint-Leu*, 80-*Amiens*,
Somme.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques nouveaux composés fluorés de l'indium.* Note (*) de MM. **Jean Grannec** et **Jean Ravez**, présentée par M. Henri Moureu.

L'action des fluorures d'indium et de sodium sur les fluorures MF (M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4) a permis de mettre en évidence cinq phases nouvelles de formule M_2NaInF_6. Comme leurs homologues thalliques, ces phases possèdent une structure cubique de type elpasolite.

Au cours d'une étude récente nous avions pu isoler une série de composés du thallium trivalent de formule M_2NaTlF_6 (M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4) : ces phases étaient préparées, soit par interaction des fluorures MF et NaF avec Tl_2O_3 sous atmosphère de fluor dans le cas du potassium, du rubidium et du césium, soit par action de $NaTlF_4$ sur TlF ou NH_4F (1). Nous avons étendu ce travail en remplaçant le thallium III par l'indium III.

La préparation de ces composés a été réalisée par synthèse directe à partir des fluorures élémentaires en tubes d'or scellés sous argon :



$$2\,MF + NaF + InF_3 \rightarrow M_2NaInF_6.$$

Les réactions ont été effectuées à 650°C pour les composés du potassium et du rubidium, à 400°C pour ceux du césium et du thallium, à 200°C pour celui de l'ammonium. Après recuit de 24 h les fluorures obtenus se présentent sous forme de poudres blanches, bien cristallisées.

Les spectres Debye-Scherrer des cinq phases étudiées ont pu être indexés dans le système cubique. Elles possèdent le groupe d'espace F *m*3*m*. Le tableau en résume les données cristallographiques.

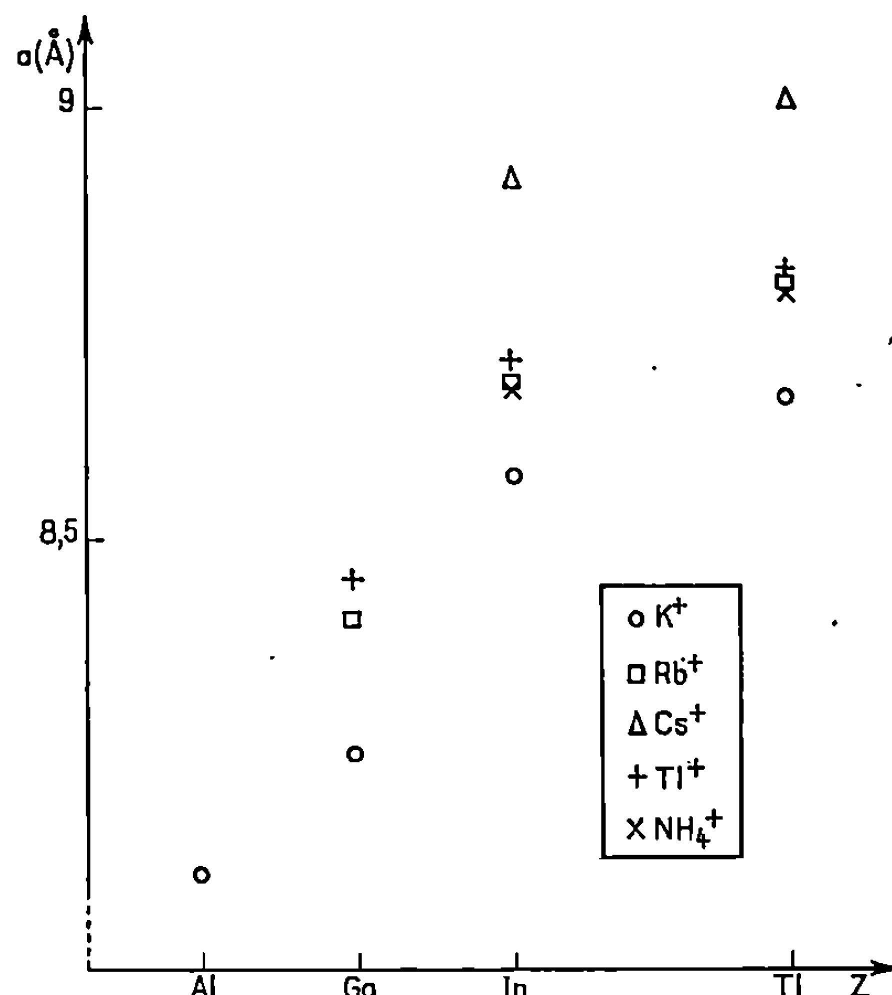
Tableau.

Phases.	a (Å) ± 0,003.	d_{exp} ± 0,02.	d_{calc}.	Z.
K_2NaInF_6	8,570	3,44	$3{,}48_2$	4
Rb_2NaInF_6	8,674	4,27	$4{,}30_2$	4
Cs_2NaInF_6	8,909	4,79	$4{,}86_1$	4
Tl_2NaInF_6	8,702	6,60	$6{,}65_7$	4
$(NH_4)_2NaInF_6$	8,669	2,92	$2{,}93_5$	4

Elles sont isotypes de l'elpasolite K_2NaAlF_6, minéral naturel dont la structure a été étudiée par Menzer et Frondel [(2), (3)], puis Knox et Mitchell (4). Dans ce type de structure les ions occupent les positions suivantes :

Me^{3+}	(4 *a*)	[0, 0, 0]
Na^+	(4 *b*)	[1/2, 1/2, 1/2]
M^+	(8 *c*)	[1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 3/4]
F^-	(24 *e*)	[$\pm x$, 0, 0]

Afin de confirmer cette isotypie nous avons comparé dans le cas de la phase K_2NaInF_6 les facteurs de structure observés et calculés pour les plans de distances réticulaires supérieures à 1 Å; l'accord entre intensités calculées et observées est satisfaisant une fois effectuée la correction d'absorption de l'échantillon. Le facteur de reliabilité est égal à 10,4 % pour la valeur optimale de la coordonnée $x = 0{,}2400 \pm 0{,}0004$.



La figure représente l'évolution du paramètre pour les phases M_2NaMeF_6 (M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4; Me = Al, Ga, In, Tl) de type elpasolite, qui ont été caractérisées à ce jour, en fonction du numéro atomique de l'élément III B [(5), (6)].

Elle montre que la formule de Goldschmidt peut être envisagée pour ces composés :

$$r_M + r_F = t\sqrt{2}\left(\frac{r_{Na} + r_{Me}}{2} + r_F\right).$$

Dans ces conditions les elpasolites de symétrie cubique n'apparaissent que pour un facteur t compris entre 1 et 0,8 environ.

M. le Professeur Hagenmuller et M. Portier nous ont aidés à mener ce travail à bien.

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) J. Grannec, A. Tressaud et J. Portier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1719.
(2) G. Menzer, *Fortschr. Min.*, 17, 1932, p. 61.
(3) C. Frondel, *Amer. Min.*, 33, 1948, p. 84.
(4) K. Knox et D. W. Mitchell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 1961, p. 253.
(5) J. Chassaing, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 1115.
(6) J. Chassaing, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 774.

(*Service de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*)

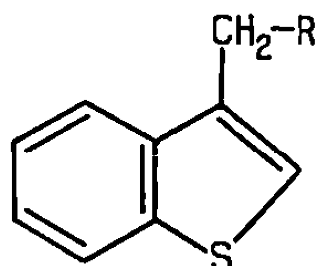
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse dans le domaine du 1H benzo-[4.5] thiéno-[3.2-c] thiopyranne et de ses dérivés.* Note (*) de M. **Paul Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse du dihydro-3.4 oxo-4 *1H* benzo-[4.5] thiéno-[3.2-*c*] thiopyranne et de son dérivé méthylé en 3 a été réalisée par cyclisation du chlorure de l'acide [benzo-(*b*) thiényl-3]-4 thio-3 butanoïque et de son dérivé α-méthylé.

La réduction des cétones a été effectuée, soit par $NaBH_4$ (puis déshydratation de l'alcool), soit par réaction de Wolff-Kishner pour donner respectivement les composés *1H* benzo-[4.5] thiéno-[3.2-*c*] thiopyranniques et les composés dihydrogénés correspondants.

Nous avons récemment décrit la synthèse du *2H* benzo-[4.5] thiéno-[3.2-*b*] thiopyranne et de son dérivé dihydro-3.4 [1]. Poursuivant nos recherches dans le domaine des benzo-thiéno-thiopyrannes, nous étudions ici le *1H* benzo-[4.5] thiéno-[3.2-*c*] thiopyranne et quelques-uns de ses dérivés.

A partir du chlorométhyl-3 benzo-(*b*) thiophène (I) nous avons préparé, par l'intermédiaire du sel d'isothiouronium (II), le benzo-(*b*) thiényl-3 méthane thiol (III) déjà connu [3].



(I) $R = Cl$

(II) $R = S—C(=NH)NH_2$, HCl

(III) $R = SH$

(IV) $R = SCH_2—COOC_2H_5$

(V) $R = SCH_2—COOH$

(VI) $R = SCH(CH_3)—COOC_2H_5$

(VII) $R = SCH(CH_3)—COOH$

(VIII) $R = S(CH_2)_2COOC_2H_5$

(IX) $R = S(CH_2)_2COOH$

(X) $R = SCH(CH_3)—CH_2COOC_2H_5$

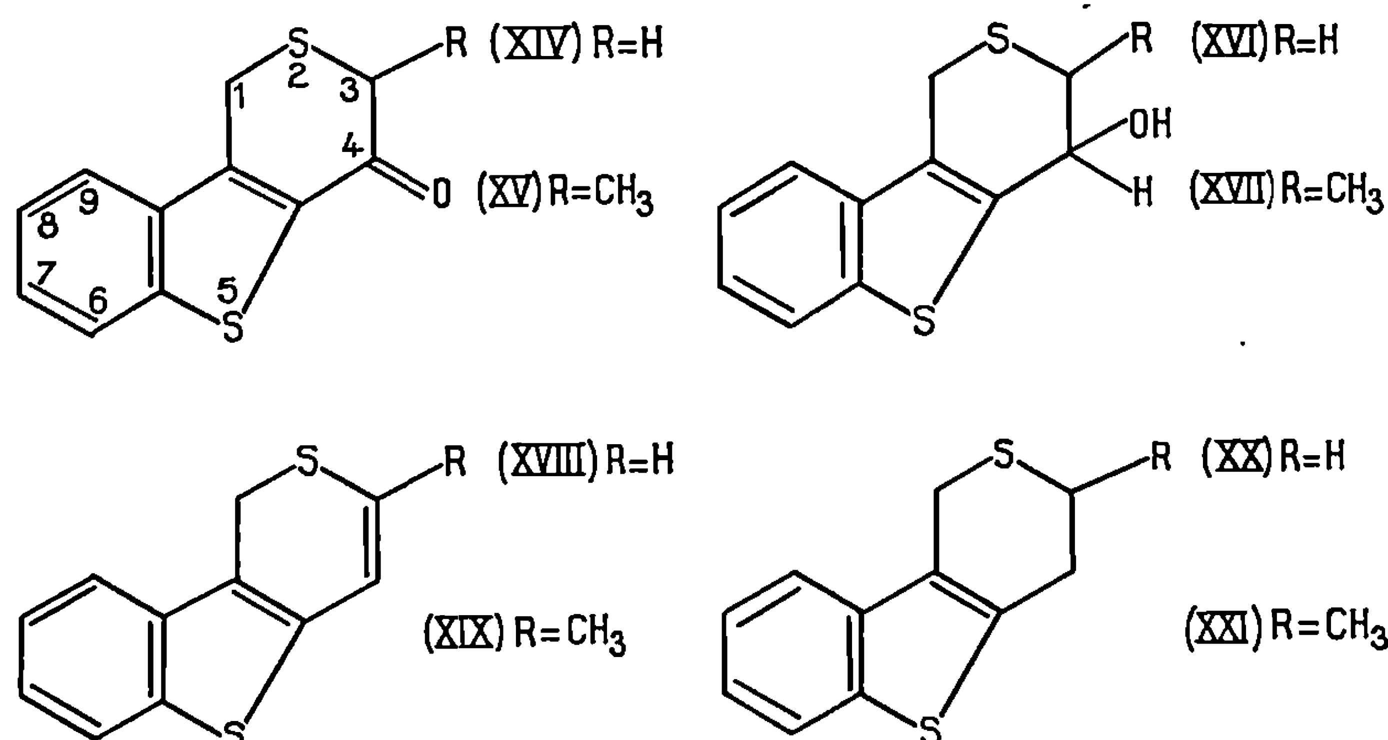
(XI) $R = SCH(CH_3)—CH_2COOH$

(XII) $R = S(CH_2)_3COOC_2H_5$

(XIII) $R = S(CH_2)_3COOH$

La condensation du thiol (III), sodé dans l'alcool absolu, avec les esters bromés suivants : bromocétate d'éthyle, α-bromopropionate d'éthyle, β-bromopropionate d'éthyle, β-bromobutyrate d'éthyle [4] et γ-bromobutyrate d'éthyle, nous a donné respectivement le (benzo-[*b*] thiényl-3)-4

thio-3 butyrate d'éthyle (IV) et son dérivé méthylé en -2 (VI), le (benzo-[*b*], thiényl-3)-5 thio-4 pentanoate d'éthyle (VIII) et son dérivé méthylé en -3 (X) et le (benzo-[*b*] thiényl-3)-6 thio-5 hexanoate d'éthyle (XII). La saponification de ces esters conduit aisément aux acides (V), (VII), (IX), (XI) et (XIII) dont nous avons étudié la cyclisation des chlorures au moyen de $SnCl_4$ en milieu sulfocarbonique. Seuls les chlorures des acides (V) et (VII) ont pu être cyclisés, les autres chlorures étant résinifiés. On obtient ainsi avec respectivement 55 et 70 % de rendement le dihydro-3.4 oxo-4 *1H* benzo-[4.5] thiéno-[3.2-*c*] thiopyranne (XIV) et son dérivé méthylé en -3 (XV).



La réduction de ces cétones par $NaBH_4$ donne les alcools (XVIII) et (XIX) déshydratés (par 1 goutte de PPA sous vide) respectivement en *1H* benzo-[4.5] thiéno-[3.2-*c*] thiopyranne (XVIII) et son dérivé méthylé en -3 (XIX), composés assez peu stables. La réduction de Wolff-Kishner des mêmes cétones (XIV) et (XV) conduit aux composés dihydrogénés en -3.4 (XX) et (XXI).

Description des composés obtenus :

(II) $C_{10}H_{11}S_2ClN_2$, paillettes incolores (alcool), F_{inst} 233°.

(III) $C_9H_8S_2$, $É_{0,6}$ 135°, $É_{4,5}$ 152°, n_D^{20} 1,6739, huile jaune pâle réfringente d'odeur faible, s'oxydant assez rapidement à l'air en le disulfure correspondant $C_{18}H_{14}S_4$, cristaux incolores (alcool), F 94°.

(IV) $C_{13}H_{14}O_2S_2$, $É_{0,8}$ 192°, d_4^{20}, 1,237, n_D^{20} 1,6060, huile incolore réfringente; acide correspondant (V) $C_{11}H_{10}O_2S_2$, $É_{1,2}$ 230-232°, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 110°; amide de cet acide $C_{11}H_{11}OS_2N$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 101°.

(VI) $C_{14}H_{16}O_2S_2$, $É_1$ 192°, d_4^{20} 1,264, n_D^{20} 1,5943, huile incolore; acide correspondant (VII) $C_{12}H_{12}O_2S_2$, $É_{1,2}$ 228-230°, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 96°; amide de cet acide $C_{12}H_{13}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 103°,5.

(VIII) $C_{14}H_{16}O_2S_2$, $É_{3,5}$ 209-210°, d_4^{20} 1,207, n_D^{20} 1,5978, huile jaune pâle; acide correspondant (IX) $C_{12}H_{12}O_2S_2$, $É_{3,2}$ 238-240°, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 80°; amide de cet acide $C_{12}H_{13}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 96°.

(X) $C_{15}H_{18}O_2S_2$, $É_{3,5}$ 210°, d_4^{20} 1,188, n_D^{20} 1,5879, huile jaune pâle; acide correspondant (XI) $C_{13}H_{14}O_2S_2$, $É_4$ 235°, huile visqueuse jaune; amide de cet acide $C_{13}H_{15}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 82°.

(XII) $C_{15}H_{18}O_2S_2$, $É_{2,4}$ 205-206°, d_4^{20} 1,188, n_D^{20} 1,5852, huile jaune; acide correspondant (XIII) $C_{13}H_{14}O_2S_2$, $É_{4,5}$ 240°, huile jaune pâle; amide de cet acide $C_{13}H_{15}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 70°.

(XIV) $C_{11}H_8OS_2$, $É_{0,9}$ 185°, aiguilles incolores (alcool), F 162°,5, se sublimant facilement sous vide; oxime de cette cétone $C_{11}H_9OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 193°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{17}H_{12}O_4S_2N_4$, paillettes rouge sang (alcool), F_{inst} 300°.

(XV) $C_{12}H_{10}OS_2$, $É_{0,8}$ 197-198°, paillettes incolores (alcool méthylique), F 105°,5; oxime de cette cétone $C_{12}H_{11}OS_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 147°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{18}H_{14}O_4S_2N_4$, cristaux rouge grenat (benzène-alcool), F_{inst} 195°.

(XVI) $C_{11}H_{10}OS_2$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 151°; phényluréthanne de cet alcool $C_{18}H_{15}O_2S_2N$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 206°.

(XVII) $C_{12}H_{12}OS_2$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole), F 132°, ne donnant pas de phényluréthanne cristallisé.

(XVIII) $C_{11}H_8S_2$, $É_{0,7}$ 180°, paillettes jaunes (alcool) brunissant rapidement, F 91°,5; picrate de ce composé $C_{17}H_{11}O_7S_2N_3$, paillettes rouge grenat (alcool absolu), F 72°, très instables; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorènone $C_{24}H_{13}O_7S_2N_3$, aiguilles brun rouge (alcool absolu), F 163°.

(XIX) $C_{12}H_{10}S_2$, $É_{1,8}$ 190°, paillettes jaune pâle (alcool) noircissant rapidement à l'air, F 79°; picrate de ce composé $C_{18}H_{13}O_7S_2N_3$, cristaux violacés instables (alcool absolu), F 150°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{25}H_{15}O_7S_2N_3$, cristaux vert foncé instables (alcool absolu), F 158°.

(XX) $C_{11}H_{10}S_2$, $É_{3,0}$ 185°, paillettes incolores (alcool aqueux), F 103°,5; picrate de ce composé $C_{17}H_{13}O_7S_2N_3$, aiguilles orangées (alcool absolu), F 113°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{24}H_{15}O_7S_2N_3$, paillettes orangées (alcool absolu), F 122°,5.

(XXI) $C_{12}H_{12}S_2$, $É_{4,4}$ 190-192°, cristaux incolores (alcool), F 68°; picrate de ce composé $C_{18}H_{15}O_7S_2N_3$, cristaux jaune canari (alcool absolu), F 77°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{25}H_{17}O_7S_2N_3$, cristaux orangés (alcool absolu), F 126°, assez peu stables.

Les composés (XX) et (XXI) sont les analogues sulfurés des sulfures emi-aromatiques décrits par nous dans la série naphtalénique ([5]).

(*) Séance du 5 octobre 1960.

([1]) P. Cagniant et J. Trierweiler, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 596.

([2]) P. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 384.

([3]) L. Nuttny, R. M. Silverstein et C. M. Himel, Brevet U. S., n° 3.041. 351, 1962.

([4]) R. Lespieau, *Comptes rendus*, 138, 1904, p. 738.

([5]) P. Cagniant, G. Jecko et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 236.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
C. S. U. de Metz,
Ile du Saulcy,
57-*Metz, Moselle.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des réactions de cyclisation de l'hydrazino-4 benzo-(b) thiéno-[2.3-d] pyridazine.* Note (*) de MM. **Max Robba, Gérard Doré** et Mme **Michèle Bonhomme**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrazino-4 benzo-(*b*) thiéno-[2.3-*d*] pyridazine obtenue par substitution nucléophile de la chloro-4 benzo-(*b*) thiéno-[2.3-*d*] pyridazine est cyclisée en tétrazolo-[1.5-*b*] benzo-(*b*) thiéno-[2.3.*d*] pyridazine, en *s*-triazolo-[1.2-*b*] benzo-(*b*) thiéno-[2.3-*d*] pyridazines et en triazino-1.3.4-[1.2-*b*] benzo-(*b*) thiéno-[2.3-*d*] pyridazines.

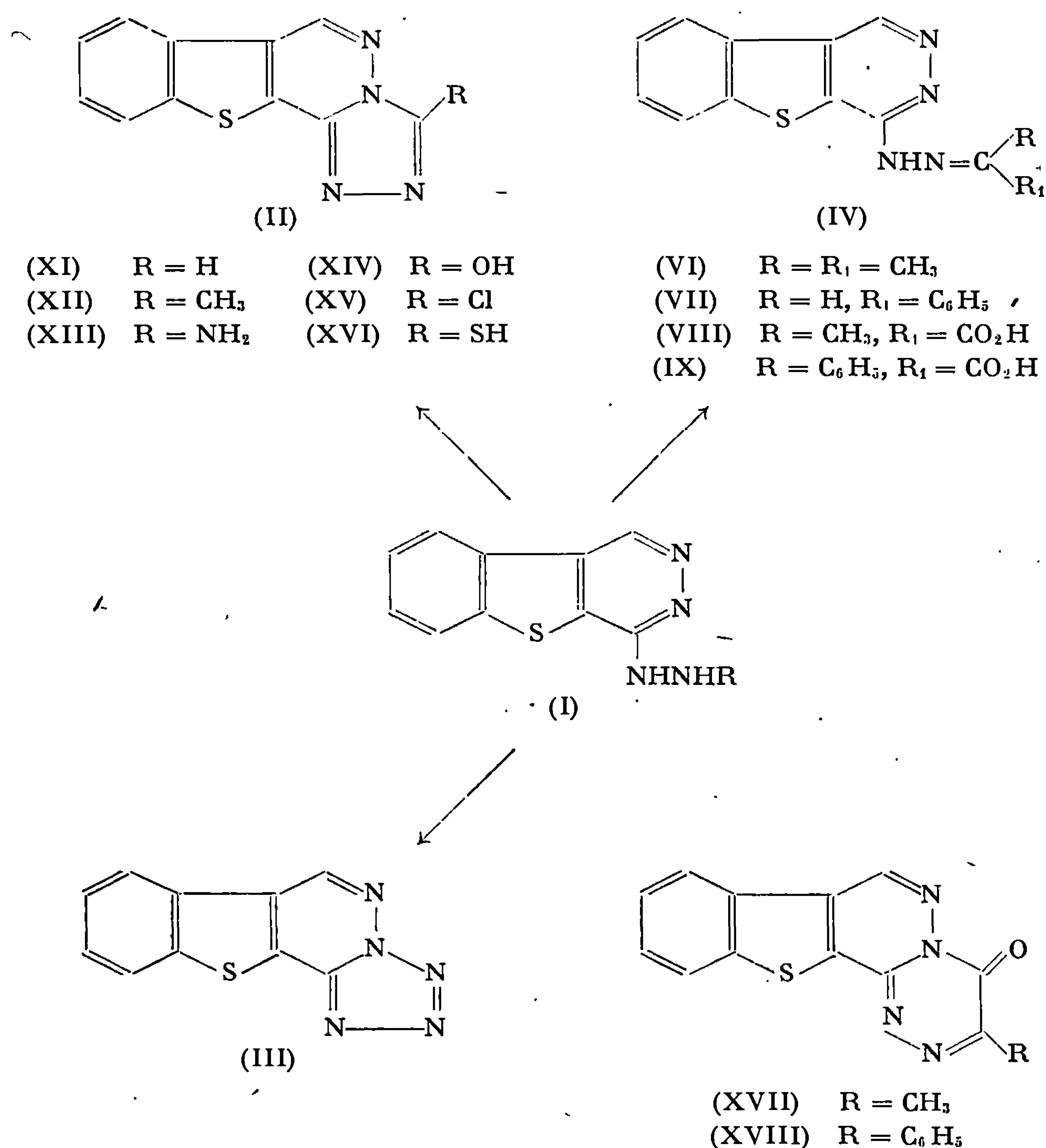
Les réactions de substitution nucléophile effectuées sur la chloro-4 benzo-(*b*) thiéno-[2.3-*d*] pyridazine [1] autorisent l'introduction de groupements hydrazinés sur le cycle pyridazinique et l'obtention de l'hydrazino-4 benzothiénopyridazine (I, R = H), F 280° (éthanol) par action de l'hydrazine, de la méthylhydrazino-4 benzothiénopyridazine (I, $R = CH_3$), F 255° (méthanol) par action de la méthylhydrazine et de la β-hydroxyéthylhydrazino-4 benzothiénopyridazine (I, $R = CH_2CH_2OH$), F 258° (méthanol) par action de la β-hydroxyéthylhydrazine. L'hydrazino-4 benzothiénopyridazine (I, R = H) se prête à des réactions de condensation, d'addition et de cyclisation.

La condensation avec des dérivés carbonylés, tels que l'acétone, le benzaldéhyde et l'acide pyruvique, donne des hydrazones (IV) : isopropylidène hydrazone (VI), F 218° (acétone), benzylidène hydrazone (VII), F 348° (diméthylformamide) et méthylearboxyméthylidène hydrazone (VIII), F 260° (acide acétique). L'addition de l'acrylonitrile en présence de triton B conduit à la β-cyanoéthylhydrazino-4 benzothiénopyridazine (I, $R = CH_2CH_2CN$, F 233° (acétone).

L'hydrazino-4 benzothiénopyridazine se caractérise par la facilité avec laquelle elle se prête à des réactions de cyclisation, en particulier aux cyclisations dipolaires-1,5, ce qui autorise l'accolement d'un cycle azoté supplémentaire à cinq ou six chaînons sur le noyau pyridazinique de la benzo-(*b*) thiéno-[2.3-*d*] pyridazine. Traitée par le nitrite de sodium en solution acétique à la température ordinaire, elle conduit à la tétrazolo-(1.5-*b*) benzo-(*b*) thiéno-[2.3-*d*] pyridazine (III), F 240° (éthanol) dont la structure est confirmée par l'examen du spectre infrarouge qui est dépourvu de bande d'absorption vers 2100-2 200 cm^{-1}, région caractéristique du groupement azide.

Les *s*-triazolo-[1.2-*b*] benzo-(*b*) thiéno-[2.3-*d*] pyridazines (II) substituées sur le carbone triazolique 4 sont accessibles directement par action de différents réactifs sur l'hydrazino-4 benzothiénopyridazine. Les acides aliphatiques tels que l'acide formique et l'acide acétique conduisent aux triazolobenzothiénopyridazines sans isolement des acylhydrazino-4 benzothiénopyridazines intermédiaires. Le chauffage au reflux dans l'acide for-

mique donne la *s*-triazolo-[1.2-*b*] benzo-(*b*) thiéno-[2.3-*d*] pyridazine (XI), F 300° (diméthylformamide) alors qu'avec l'acide acétique on obtient la méthyl-4 *s*-triazolo-[1.2-*b*] benzo-(*b*) thiéno-[2.3-*d*] pyridazine (XII), F 280° (acide acétique). Le bromure de cyanogène permet d'introduire le groupement aminé sur le carbone triazolique et donne l'amino-4 *s*-triazolo benzothiénopyridazine (XIII), F 380° (diméthylformamide). Par chauffage à 170° dans l'urée, l'hydrazino-4 benzothiénopyridazine est cyclisée en hydroxy-4 *s*-triazolo-[1.2-*b*] benzo-(*b*) thiéno-[2.3-*d*] pyridazine (XIV), F > 350° (acide acétique). Ce dérivé qui présente la tautomérie lactame-lactime existe à l'état solide sous forme lactame prépondérante (le spectre infrarouge présente une bande CO très forte à 1700 cm^{-1}). La chlorodéshydroxylation par l'oxychlorure de phosphore, qui est difficile et qui ne s'effectue qu'à 150° en tube scellé, déplace l'équilibre vers la forme lactime pour aboutir à la chloro-4 *s*-triazolobenzothiénopyridazine (XV).



La cyclisation en mercapto-4 *s*-triazolobenzothiénopyridazine (XVI), F 375° (acide acétique) est effectuée par chauffage au reflux d'une solution méthanolique d'hydrazino-4 benzothiénopyridazine et d'isosulfocyanate d'allyle.

L'accolement d'un cycle triazinique sur la benzo-(*b*) thiéno-[2.3-*d*] pyridazine est réalisé par l'intermédiaire d'hydrazones d'acides α-cétoniques, acide pyruvique et acide phénylglyoxylique. Par chauffage pendant 24 h dans l'acide acétique au reflux, l'hydrazone (VIII) de l'hydrazino-4 benzothiénopyridazine avec l'acide pyruvique est cyclisée en H4-oxo-4 méthyl-5 triazino-1.3.4-[1.2-*b*] benzo-(*b*) thiéno-[2.3-*d*] pyridazine (XVII), F 328° (acide acétique). L'hydrazone (IX) obtenue par chauffage d'une solution méthanolique d'hydrazino-4 benzothiénopyridazine et d'acide phénylglyoxylique est cyclisée en H4-oxo-4 phényl-5 triazino-1.3.4-[1.2-*b*] benzo-(*b*) thiéno-[2.3-*d*] pyridazine (XVIII), F 375° (diméthylformamide) après chauffage au reflux dans l'anhydride acétique.

La scission du cycle triazinique de la benzothiénopyridazinotriazine (XVII) au niveau du groupement lactamique est réalisable au moyen de l'hydrazine. Elle conduit à l'hydrazide de la méthylcarboxyméthylidène hydrazone (VIII), F 360° (diméthylformamide) après chauffage avec une solution éthanolique d'hydrazine, la réaction débutant par une attaque nucléophile de cette dernière au niveau du carbone 4. Dans des conditions plus drastiques (chauffage à reflux dans l'hydrazine) le cycle triazinique est dégradé plus profondément et l'on aboutit à l'hydrazino-4 benzothiénopyridazine.

Les microanalyses élémentaires des dérivés décrits ont donné des résultats en accord avec les pourcentages théoriques. Les résultats expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 14 septembre 1970.

(1) M. Robba, G. Doré et M. Bonhomme, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 256.

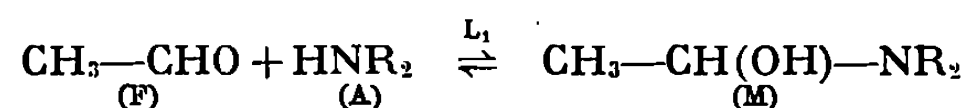
(*Laboratoire de Chimie,*
École Polytechnique,
17, *rue Descartes,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les réactions d'addition et de condensation de l'ammoniac et des acides aminés avec l'acétaldéhyde.* Note (*) de MM. BERNARD GAUX et PHILIPPE LE HÉNAFF, présentée par M. Georges Champetier.

La formation de dérivés monohydroxyéthylés dans le cas de 13 amino-acides et de composés mono- et dihydroxyéthylé, dans celui de l'ammoniac, a été mise en évidence et les constantes d'équilibre correspondantes déterminées et comparées à celles données par le formaldéhyde. Le dérivé monohydroxyéthylé de l'ammoniac se trimérise aisément en triméthyl-hexahydro-triazine.

L'addition des amines sur le formaldéhyde a été beaucoup étudiée en raison de son utilisation dans le dosage des acides aminés [(1), (2)], ainsi que de l'intervention probable de dérivés hydroxyméthylés dans la méthylation des amines par le formol (3). La condensation des amines avec l'acétaldéhyde est moins connue car elle s'accompagne de réactions parasites qui en compliquent l'étude. De façon à comparer les réactivités de ces deux aldéhydes vis-à-vis des amines, nous avons déterminé les constantes d'équilibre d'addition de 13 acides aminés ainsi que de la morpholine sur l'acétaldéhyde.

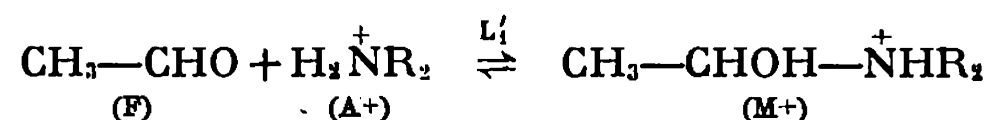
Dans le cas de la morpholine, seule amine utilisable sans crotonisation trop rapide de l'acétaldéhyde et de la sarcosine, on note seulement la formation de dérivé monohydroxyéthylé suivant :



$$\underset{(F)}{CH_3{-}CHO} + \underset{(A)}{HNR_2} \overset{L_1}{\rightleftharpoons} \underset{(M)}{CH_3{-}CH(OH){-}NR_2}$$

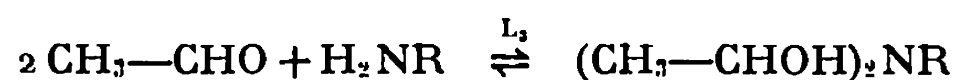
avec la constante d'équilibre $L_1 = (M)/[(F) \times (A)]$.

En milieu acide, le composé M est susceptible d'exister sous forme protonée $CH_3{-}CH(OH){-}H\overset{+}{N}R_2$ (M^+) et on peut définir une constante d'équilibre $L'_1 = (M^+)/[(F) \times (A^+)]$, d'après la réaction :



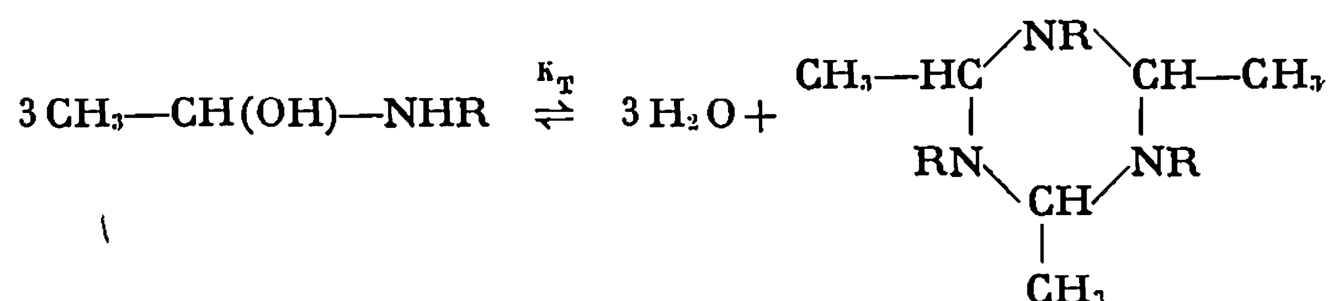
$$\underset{(F)}{CH_3{-}CHO} + \underset{(A+)}{H_2\overset{+}{N}R_2} \overset{L'_1}{\rightleftharpoons} \underset{(M+)}{CH_3{-}CHOH{-}\overset{+}{N}HR_2}$$

Dans le cas des amino-acides primaires, on observe bien la formation des dérivés monohydroxyéthylés M et M^+. Par contre, il n'a pas été possible de mettre en évidence l'existence de composés dihydroxyéthylés suivant :



$$2\,CH_3{-}CHO + H_2NR \overset{L_2}{\rightleftharpoons} (CH_3{-}CHOH)_2NR$$

qui se forment cependant aisément lorsque l'acétaldéhyde est remplacé par le formaldéhyde. Également, nous n'avons pu mettre en évidence les trimères cycliques résultant de la condensation des dérivés monohydroxyéthylés suivant :



avec

$$K_T = \frac{(F)^3 \times (A)^3}{(T)} = \frac{(M)^3}{(L_1)^3 \times (T)}.$$

Par contre, dans le cas de l'ammoniac, on observe bien les composés M, D et T et les constantes d'équilibre correspondantes ont pu être déterminées.

L'ensemble des constantes mesurées figurent dans le tableau qui comprend aussi les enthalpies de réaction déduites de la comparaison des

TABLEAU.

Acides aminés ou amines.	L_1 (acétaldéhyde) 0°C.	L_1 (acétaldéhyde) 25°C.	L'_1 (acétaldéhyde) 25°C.	— ΔH (kcal/mole).	L_1 (formol) 20°C.
Sarcosine	6,8	4,1	0,02	3,3 ± 0,5	–
A-amino-isobutyrique	5,3	4,8	0,02	0,64 ± 0,1	2,5
Phénylglycine	32,5	20	–	3,3 ± 0,5	34
Morpholine	43	20,5	0,056	4,75 ± 0,5	800
Alanine	32	21,5	0,14	2,9 ± 0,4	22
Phénylalanine	40,5	24	0,14	3,4 ± 0,5	34
Méthionine	63	35,5	0,24	3,9 ± 0,5	19,5
Glycocolle	57	39	0,6	2,4 ± 0,4	92
A-aspartique	60	39	0,28	2,8 ± 0,4	15
Leucine	66	45,5	0,34	2,3 ± 0,4	21
Taurine	95	52	0,2	3,8 ± 0,5	95
A-amino-3 propanoïque	140	102,5	0,54	2,0 ± 0,4	–
A-amino-4 butanoïque	238	164,5	0,52	2,4 ± 0,4	–
A-amino-6 hexanoïque	309	186	0,54	3,5 ± 0,5	–

Ammoniac (constantes données par rapport à l'acétaldéhyde non-hydraté).

$L_1 = 3,7$, $L_2 = 32$, $\log K_T = -6,35$.

résultats à 0 et 25°C. Nous y avons joint aussi les valeurs de la constante L_1 pour le cas du formol. Précisons que pour l'acétaldéhyde qui, en solution aqueuse, à 25°C, existe à 50 % sous forme d'hydrate $CH_3—CH(OH)_2$,

les valeurs de L_1 et L'_1 sont relatives à la forme hydratée, c'est-à-dire à la réaction :



$$CH_3—CH(OH)_2 + H_2NR \rightarrow CH_3—CH(OH)—HNR + H_2O.$$

Nos valeurs sont donc directement comparables à celles relatives au formaldéhyde totalement hydraté en solution aqueuse.

Ces résultats montrent que, contrairement au cas du formaldéhyde, les constantes L_1 varient peu en fonction de l'encombrement stérique au voisinage du groupe aminé; elles augmentent cependant beaucoup avec l'écart entre carboxyle et groupe aminé, ce qui correspondrait peut-être à l'intervention d'un effet polaire non observé dans le cas du formaldéhyde. Le rapport L_1/L'_1 est de l'ordre de 140 pour les acides α-aminés, ce qui indique pour le dérivé hydroxyéthylé un pK du groupe amine inférieur de 2,2 à celui de l'acide aminé correspondant [Δ pK = 2,35 dans le cas des dérivés hydroxyméthylés ([4])]. Les résultats concernant l'ammoniac indiquent une monoaddition moins facile que pour les acides aminés. Cependant, la formation d'un trimère cyclique est aisée. Nos chiffres contredisent l'interprétation de Y. Ogata et A. Kawasaki ([5]) qui n'envisagent pas la formation de composés plus compliqués que le dérivé monohydroxyéthylé. Il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence, en solution aqueuse, d'imines du type $CH_3—CH=NR$, également peu probable dans le cas des dérivés aminés du formaldéhyde, mais signalée dans celui des dérivés de l'isobutyraldéhyde ([6]).

Partie expérimentale. — En raison du rôle catalyseur des amines dans la crotonisation de l'acétaldéhyde les mesures, en milieu alcalin ou peu acide, sont délicates. Par suite de la rapidité de formation des dérivés hydroxyéthylés, nettement plus grande que celle des réactions parasites, il est possible d'obtenir des chiffres valables en extrapolant au temps du mélange les résultats obtenus. De façon à recouper les valeurs observées, nous avons utilisé trois méthodes différentes déjà employées lors des études sur le formaldéhyde.

1° Méthode potentiométrique de Lévy [([7]), ([8])], basée sur la variation de pH causée par l'addition d'acétaldéhyde à un tampon d'acide aminé.

2° Méthode cryométrique ([3]). Cette technique, peu précise en général, confirme cependant notre interprétation des réactions probables. Dans le cas de l'ammoniac, elle met nettement en évidence la formation du trimère cyclique T.

3° Dosage au sulfite ([3]). Par réaction avec Na_2SO_3, les composés hydroxyéthylés forment rapidement et quantitativement des dérivés amino-bisulfitiques dont la décomposition en présence d'iode est sensible au pH, ce qui permet le dosage sélectif de ces composés. On peut suivre

également la réaction lente du trimère T avec Na_2SO_3 qui libère de l'alcali [3].

(*) Séance du 19 octobre 1970.

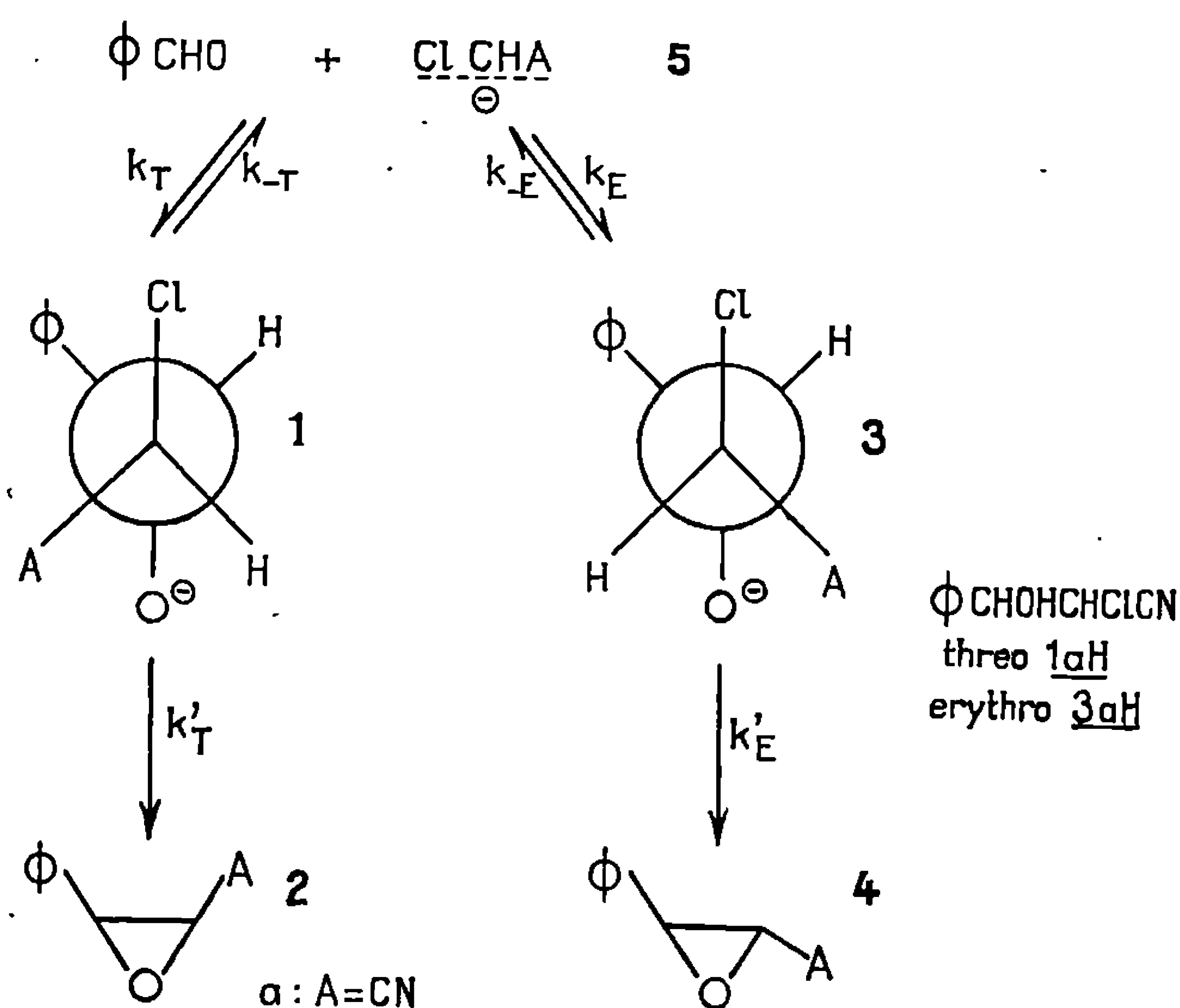
[1] D. FRENCH, *Advances in Proteins chemistry*, 2, 1945, p. 277.
[2] R. G. KALLEN et W. P. JENCKS, *J. biol. Chem.*, 241, 1966, p. 5864.
[3] PH. LE HÉNAFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3113.
[4] P. F. FÉRAUD et PH. LE HÉNAFF, *Bull. Soc. chim., Fr.* 1968, p. 1968.
[5] Y. OGATA et A. KAWASAKI, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 855.
[6] J. HINE et CHUEN YUAN YEH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2669.
[7] M. LÉVY, *J. biol. Chem.*, 99, 1933, p. 767.
[8] M. LÉVY et D. E. SILBERMAN, *J. biol. Chem.*, 118, 1937, p. 723.

(*Laboratoire de Chimie textile*
et tinctoriale,
Conservatoire National
des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75-*Paris*, 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de la réaction de Darzens : Formation des glycidonitriles.* Note (*) de M. **Bernard Deschamps** et Mme **Jacqueline Seyden-Penne**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le degré de réversibilité de l'étape d'aldolisation est nul ou très faible selon le solvant lors de la condensation du benzaldéhyde et du chloracétonitrile en présence de base. Dans certains cas, on observe une légère stéréosélectivité.

La formation des dérivés glycidiques à partir de dérivés carbonylés par la réaction de Darzens s'effectue en deux stades [1], une première étape est une aldolisation, la seconde une S_{N2} intramoléculaire (schéma).



Nous avons étudié le mécanisme de la réaction du benzaldéhyde et du chloracétate d'éthyle [2] et avons montré que la formation de l'anion de l'halohydrine *thréo* 1 (A = COOEt), précurseur de l'époxyde *cis* 2 (A = COOEt) est réservible dans le benzène et l'éthanol et irréversible dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT). La formation de l'anion *érythro* 3 (A = COOEt) précurseur de 4 est irréversible, quel que soit le solvant. Le bilan stéréochimique de la réaction globale dépend donc dans les deux premiers solvants non seulement de k_E et k_T mais aussi de k'_T et k_{-T}, alors que dans le HMPT, il dépend uniquement du rapport k_E/k_T.

La réversibilité observée pour 1 (A = COOEt) a été attribuée à un ralentissement de l'étape de cyclisation dû à une interaction stérique entre les groupements C_6H_5 et COOEt [2]. Vogt et Tavares interprètent le bilan stéréochimique de la réaction du benzaldéhyde et de la chlorométhyl

p-tolylsulfone à l'aide de semblables considérations ([3]). Le groupement CN est beaucoup moins encombrant que COOEt : nous nous sommes donc proposé l'étude de la réaction du benzaldéhyde et du chloracétonitrile pour vérifier l'interprétation que nous avions avancée.

Nous avons synthétisé les halohydrines correspondant à 1*a* et 3*a* (*1 a H* et *3 a H*) et avons étudié leur évolution dans les milieux où nous avons effectué la réaction de Darzens à partir du benzaldéhyde et du chloracétonitrile.

Nous portons dans le tableau le bilan stéréochimique de la réaction du benzaldéhyde et du chloracétonitrile en présence d'hydrure de sodium à 20°C. Nous avons écarté le méthanol et l'éthanol, les résultats pouvant être faussés par la formation d'iminoéthers, réaction parasite que Stork a mise en évidence ([9]).

TABLEAU I.

Rapport molaire 4 *a*/2 *a* (dosages par CPG et RMN).

DME (*).	Éther.	THF (**).	Benzène.	Cyclohexane.	HMPT.	
62/38	60/40	60/40	55/45	55/45	50/50	([4])

(*) DME : diméthoxyéthane; (**) : tétrahydrofuranne.

Les halohydrines *1 a H* et *3 a H* ont été préparées selon Martynov et Titov ([6]) à — 20°C dans l'éther.

Elles sont obtenues environ dans le rapport molaire : *3 a H*/*1 a H* = 60/40 et sont accompagnées de 4 *a* et 2 *a* dans les mêmes proportions. Nous avons vérifié qu'à cette température, les halohydrines ne s'isomérisaient pas dans le milieu réactionnel. Par chromatographie sur colonne, nous avons obtenu *3 a H* pur et un mélange *1 a H*/*3 a H* = 50/50.

Nous les avons traités par l'hydrure de sodium dans chaque solvant étudié à 20°C, soit en l'absence, soit en présence d'un aldéhyde compétitif de réactivité voisine de celle du benzaldéhyde (C_6D_5CHO ou *o*-$MeOC_6H_4CHO$) afin de déceler l'éventuelle réversibilité de l'étape d'aldolisation en caractérisant les glycidonitriles D_5 par spectrométrie de masse, ou orthosubstitués par CPG.

Dans le HMPT, nous avons toujours retrouvé des proportions molaires de glycidonitriles 4 *a* et 2 *a* identiques à celles des mélanges d'halohydrines de départ et n'avons pas mis en évidence l'incorporation de deutérium ou la présence de dérivé orthosubstitué dans les époxynitriles. Dans le benzène et dans l'éther, on obtient 4 *a* pur à partir de *3 a H* pur, sans incorporation d'orthométhoxybenzaldéhyde dans le glycidonitrile. Par contre, lorsque l'on cyclise un mélange *1 a H*/*3 a H* = 50/50, on observe une très faible incorporation (environ 5 %) d'orthométhoxybenzaldéhyde.

La diminution de l'encombrement stérique de l'anion de l'halohydrine 1 *a* accélère suffisamment l'étape de cyclisation pour que la rétroaldolisation

soit très faible dans le benzène et dans l'éther. En effet, nous constatons une incorporation d'aldéhyde compétitif voisine de 5 %, alors qu'avec l'ester 1 (A = COOEt) Roux [7] a observé dans les mêmes conditions une incorporation d'environ 50 % de C_6D_5CHO. Ces résultats confirment donc l'hypothèse que nous avions avancée.

La stéréosélectivité de l'étape d'aldolisation est nulle dans le HMPT et vraisemblablement aussi dans le benzène. Elle est très faible dans l'éther : ces résultats sont analogues à ceux que nous avons observés avec les esters mais diffèrent de ceux de Dubois et Dubois [8] pour l'aldolisation d'aldéhydes aliphatiques et d'énolates cycliques, réaction dont la stéréosélectivité est élevée et varie avec le solvant.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) M. S. Newman et B. J. Magerlein, *Organic Reactions*, 5, 1949, p. 420; M. Ballester, *Chem. Rev.*, 55, 1955, p. 283; M. S. Malinovskii, *Epoxydes and their derivatives*, Engl. trad., Jerusalem, 1965, p. 84; A. Weissberger *Heterocyclic compounds with three and four membered rings*, Ed. Interscience, 1964.

(2) J. Seyden-Penne, M. C. Roux-Schmitt et A. Roux, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 2649.

(3) P. F. Vogt et D. F. Tavares, *Canad. J. Chem.*, 47, 1969, p. 2875.

(4) Nous avions reporté dans une publication précédente (5) un rapport 35/65, celui-ci avait été déterminé après 20 h de réaction : ce résultat était dû à une attaque secondaire du chlorure de sodium formé sur le mélange d'époxynitriles, 4 *a* réagissant plus vite que 2 *a* ainsi que nous l'avons altérieurement constaté.

(5) J. Seyden-Penne et A. Roux, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1067.

(6) V. R. Martynov et M. I. Titov, *Zhurn. Obshch. Khim.*, 33, 1963, p. 1380; 34, 1964, p. 2125.

(7) A. Roux, *Thèse d'Université*, Paris, 1969.

(8) J. E. Dubois et M. Dubois, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1567.

(9) G. Stork, W. S. Worrall et J. J. Pappas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4315.

(*Groupe de Recherches* n° 12,
C. N. R. S.,
2 *à* 8, *rue Henry-Dunant*,
94-*Thiais*, *Val-de-Marne*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Uvariopsine, alcaloïde isolé de* Uvariopsis solheidii *(de Wild). Robyns et Ghesq. (Annonacées).* Note (*) de MM. **Armand Bouquet, Adrien Cavé, André Cavé, et René-Raymond Paris,** présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'Uvariopsine est l'alcaloïde principal du *Uvariopsis solheidii.* L'utilisation des méthodes physiques et plus particulièrement de la résonance magnétique nucléaire a permis de lui attribuer la structure d'un diméthylamino-éthyl-1 méthylène-dioxy-3,4 méthoxy-7 phénanthrène.

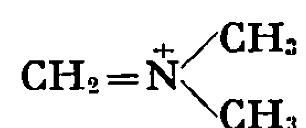
Uvariopsis solheidii [1] est une Annonacée arborescente du « Congo Brazzaville », qui jusqu'ici ne paraît pas avoir fait l'objet d'une étude chimique.

Les écorces de racines contiennent 0,75 % d'alcaloïdes totaux.

Une chromatographie sur colonne d'alumine standard de ces alcaloïdes a permis d'obtenir par élution au benzène et cristallisation dans l'hexane, l'alcaloïde principal, appelé *uvariopsine.*

L'uvariopsine répond à la formule brute $C_{20}H_{21}O_3N$. Elle est optiquement inactive. Le spectre ultraviolet présentant des maximums à 236, 252, 268 et 321 nm, suggère la nature phénanthrénique du squelette.

Le spectre de masse $M^+ = 323$ confirme le poids moléculaire. Il est caractérisé par un pic m/e 265 ($M^+ - 58$) et un pic de base m/e 58. Ceci correspond à la perte d'un groupement

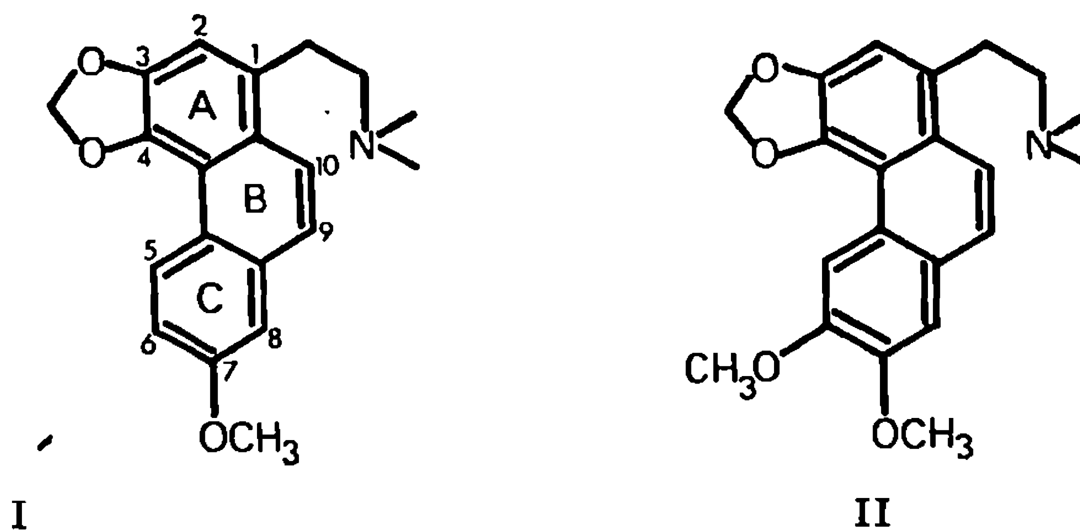


et indique la présence du groupement azoté sur une chaîne diméthylaminoéthyle.

Le spectre de RMN montre : un singulet à $2{,}40.10^{-6}$ (6 protons) rapporté à un groupement $-N\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$; deux quadruplets à 2,73 et $3{,}25.10^{-6}$: 4 protons aliphatiques (système AB); un singulet à $3{,}96.10^{-6}$: 3 protons appartenant à un groupement OCH_3; un singulet à $6{,}20.10^{-6}$: 2 protons appartenant à un groupement méthylène-dioxy; signaux entre 7,10 et $7{,}30.10^{-6}$: 3 protons benzéniques; 2 doublets à 7,50 et $7{,}85.10^{-6}$ (J=10Hz) formant un système AB : 2 protons benzéniques; 1 doublet (J = 10 Hz) à 9.10^{-6} = 1 proton.

Ces premiers renseignements nous amènent à postuler pour l'uvariopsine la structure d'un diméthylaminoéthyl-phénanthrène substitué par des groupements méthoxy et méthylène-dioxy et plus précisément la structure des aporphines ouvertes obtenue par réaction d'Hofmann.

L'étude plus approfondie des spectres de RMN à 60 et à 100 MHz, ainsi que l'utilisation de la double irradiation conduisent à placer les substituants sur le noyau phénanthrène et à proposer pour l'uvariopsine la structure I.



L'étude a été faite par comparaison avec le spectre d'un dérivé de la dicentrine ([2]), la dicentrine méthine ([3]) II.

Pour les cycles A et B, les déplacements chimiques des protons sont pratiquement identiques. Pour les deux produits, le proton benzénique en 2 apparaît comme un singulet, ce qui laisse à penser qu'il ne possède pas de couplage ortho ou méta. Une preuve supplémentaire pour l'attribution du signal à $7{,}10.10^{-6}$ au proton en 2 est l'augmentation sensible de sa hauteur lorsque l'on pratique l'irradiation du signal à $3{,}2.10^{-6}$ correspondant au CH_2 de la chaîne éthylamino, ceci correspondant à la suppression d'un très petit couplage ($J < 1$ Hz) (effet overhauser nucléaire).

Le signal très déplacé à 9.10^{-6} du proton benzénique en 5 est lié à sa position particulière dans le noyau phénanthrène. Il reste donc trois possibilités pour la position du groupement méthoxy, sur le cycle C en 6, en 7 ou en 8.

La substitution en 6 peut être rejetée d'emblée car, en ce cas, le proton en 5 à 9.10^{-6} apparaîtrait avec des constantes de couplage nettement inférieures à 9 Hz (caractéristique d'un couplage ortho).

Dans le cas d'une substitution en 8, le proton en 5 à 9.10^{-6} devrait se présenter sous forme d'un quadruplet avec une constante de couplage de type ortho ($J = 9$ Hz) que l'on trouve et une constante de type méta ($J = 3$ à 4 Hz) que l'on ne trouve pas.

Il y a donc de fortes présomptions pour que le groupement méthoxy soit situé en 7. Ceci a été prouvé en pratiquant une double irradiation. Quand le proton en 5 à 9.10^{-6} est irradié, il reste deux doublets à $7{,}13.10^{-6}$ et $7{,}20.10^{-6}$ ayant la même constante de couplage ($J = 2$ Hz), ce qui est caractéristique d'un couplage méta.

Si l'on pratique l'irradiation du signal à $7{,}13.10^{-6}$ (proton en 6), on obtient pour le proton en 5 un singulet légèrement élargi à 9.10^{-6} par suite de la suppression du couplage ortho.

Ces remarques sont suffisantes pour localiser la substitution par le groupement méthoxy en position 7.

La présence dans une espèce de la famille des Annonacées, d'un dérivé du phénanthrène est très intéressante. C'est la première fois, à notre connaissance, qu'une telle structure est rencontrée dans cette famille.

Des dérivés semblables ont déjà été décrits dans *Thalictrum thunbergii* (Renonculacées) : thalictubérine ([4]) et dans *Cryptocarya angulata* (Lauracées) ([5]).

(*) Séance du 19 octobre 1970.

([1]) Cette plante nous a été fournie par le Centre ORSTOM de Brazzaville.

([2]) R. H. F. Manske, *Canad. J. Res.*, 8, 1933, p. 592.

([3]) *NMR Spectra catalog*, Varian Associates, 1962, spectre n° 348.

([4]) E. Fujita et T. Tomimatsu, *J. Pharm. Soc. Japan*, 79, 1959, p. 1252.

([5]) R. G. Cooke et H. F. Haynes, *Austr. J. Chem.*, 7, 1954, p. 99.

(*Laboratoire de Matière Médicale,*
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e
et *Institut de Chimie*
des Substances naturelles
du C. N. R. S.,
91-Gif-sur-Yvette,
Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité de dérivés fonctionnels du ferrocène : éthyléniques, cétones, cétones α-éthyléniques, vis-à-vis de l'hydrure de triphénylétain.* Note (*) de MM. **Henri Patin**, **Loïc Roullier** et **René Dabard**, transmise par M. Henri Normant.

L'hydrure de triphénylétain s'additionne au vinylferrocène et réduit sélectivement la double liaison des ferrocénylcétones α-éthyléniques. A 70°C, en présence d'azobisisobutyronitrile, les acylferrocènes sont réduits en alcools par $HSn\Phi_3$. A plus haute température et sans catalyse radicalaire, la réduction de ces cétones est plus complexe et conduit en partie aux carbures correspondants.

Nous avons montré récemment ([1]) que l'hydrure de triphénylétain en présence de chlorure d'acétyle et en solution benzénique, réduit les acylferrocènes en carbures correspondants. Ce résultat inattendu nous a conduits à étudier l'action de cet hydrure sur certains dérivés du ferrocène.

Nous rapportons dans cette Note les résultats relatifs à l'action de l'hydrure de triphénylétain, en absence de solvant, sur des éthyléniques, des cétones et des cétones α-éthyléniques dérivés du ferrocène.

Pour toutes ces réactions le dérivé ferrocénique et l'hydrure sont agités mécaniquement sous atmosphère d'azote et sont portés rapidement à la température de la réaction. L'évolution de la réaction est suivie par analyse spectroscopique infrarouge ou par chromatographie sur couche mince.

Cas des éthyléniques. — Des quantités équimoléculaires d'hydrure et de vinylferrocène sont chauffées à 70°C. La présence ou l'absence d'azobisisobutyronitrile ne modifie pas le résultat de la réaction. Dans ces deux cas on observe uniquement la formation du produit d'addition de l'hydrure sur la double liaison. On obtient le ferrocényl-1 triphénylstannyl-2 éthane **1** ($C_{30}H_{28}FeSn$), F 136°C (Rdt 68 %). Ce composé soumis à 140°C à l'action prolongée de l'hydrure ne subit aucune altération. Des réactions identiques réalisées avec le ferrocényl-1 phényl-2 éthylène et le diferrocényl-1.2 diphényl-1.2 éthylène n'ont donné aucun résultat positif. Ces observations sont en accord avec celles décrites par différents auteurs et principalement par G. J. M. Van Der Kerk ([2]) : l'addition n'est généralement observée que lorsque l'insaturation se trouve située en bout de chaîne et l'atome d'étain vient se fixer sur le carbone terminal.

Cas des acylferrocènes (tableau I).

Les résultats obtenus sont très différents selon que la réaction est effectuée avec ou sans générateur de radicaux libres. A 70°C et en présence d'azobisisobutyronitrile on obtient exclusivement l'alcool, le rendement dépend de la proportion d'hydrure. Ce résultat est en accord avec les propriétés connues des hydrures de triorganoétain ([3]). Cette réduction en alcool s'effectue très certainement selon un mécanisme radicalaire.

En l'absence de catalyseur la réaction est plus complexe et à côté de l'alcool attendu, on obtient le carbure et l'éther correspondants. Lors de la réduction de l'acétylferrocène on note également la présence de $FcCH_2CH_2Sn\Phi_3$ 1 dans les produits de réaction.

TABLEAU I.

Réaction de $HSn\Phi_3$ *et de divers acylferrocènes* FcCOR (*).

R.	FcCOR/$HSn\Phi_3$	Conditions opératoires. t (°C).	Durée.	Catalyseur.	Produits obtenus.
H.......	1/3	70	6 h	10 % A.I.B.N.	$FcCH_2OH$ (90 %)
CH_3.....	1/3	70	1 h 30 mn	» »	$FcCHOHCH_3$ (100 %)
C_6H_5.....	1/3	70	1 h 30 mn	» »	$FcCHOHC_6H_5$ (100 %)
C_6H_5.....	1/1	70	5 h	» »	$FcCHOHC_6H_5$ (20 %)
H.......	1/3	115	4 h	Absence	$FcCH_2OH$ (72 %)
CH_3.....	1/3	160	3 h	»	FcC_2H_5 (41 %), $FcCH_2CH_2Sn\Phi_3$ (22 %), $FcCOCH_3$ (18 %), $FcCHOHCH_3$ (16 %), $FcCH(CH_3)—OCH(CH_3)Fc$ (traces)
CH_3.....	1/3	85	5 jours	»	FcC_2H_5 (11 %), $FcCH_2CH_2Sn\Phi_3$ (3 %), $FcCOCH_3$ (29 %), $FcCHOHCH_3$ (43 %), $FcCH(CH_3)—OCH(CH_3)Fc$ (14 %)
C_6H_5.....	1/3	160	4 h	»	$FcCH_2C_6H_5$ (55 %), $FcCOC_6H_5$ (11 %), $FcCHOHC_6H_5$ (28 %)
C_6H_5.....	1/3	85	4 jours	»	$FcCH_2C_6H_5$ (27 %), $FcCOC_6H_5$ (10 %), $FcCHOHC_6H_5$ (12 %), $FcCH(C_6H_5)—OCH(C_6H_5)Fc$ (45 %)
C_6H_5.....	1/1	85	8 h	»	$FcCH_2C_6H_5$ (33 %), $FcCOC_6H_5$ (66 %)

(*) Les réactions ont été poursuivies jusqu'à disparition de la bande infrarouge, Sn—H.

Les alcools sont thermiquement peu stables et ils donnent naissance à des produits secondaires susceptibles ou non de réagir avec l'hydrure présent dans le milieu réactionnel. Ainsi, l'alcool $FcCHOHCH_3$ se déshydrate

TABLEAU II.

FcCHOHR.	FcCHOHR/$HSn\Phi_3$	Durée de la réaction.	t (°C).	Produits obtenus.
R = CH_3........	1/1,5	2 h 30 mn	160	FcC_2H_5 (67 %), $FcCH_2CH_2Sn\Phi_3$ (7 %), $FcCH(CH_3)OCH(CH_3)Fc$ (18 %)
R = C_6H_5.......	1/3	8 h	120	$FcCH_2C_6H_5$ (81 %), $FcCHOHC_6H_5$ (12 %)

facilement par chauffage ([4]) et le vinylferrocène formé réagit avec l'hydrure de triphénylétain pour donner le composé d'addition 1. Les éthers obtenus au cours de ces réactions ont une origine semblable. Par contre, la production de carbure est plus inattendue. Elle résulte vraisemblablement de la réduction de l'alcool, en effet nous avons montré que ces alcools soumis à l'action de l'hydrure de triphénylétain donnaient des proportions importantes de carbure. Les résultats rassemblés dans le tableau II sont relatifs à la réduction de l'hydroxy-1 ferrocényl-1 éthane et du ferrocénylphénylméthanol.

La facilité de réduction de ces alcools comme celle des cétones correspondantes est vraisemblablement liée à la labilité exceptionnelle du groupement hydroxyle situé en α d'un noyau ferrocénique [([5]), ([6])].

Cas des cétones α-éthyléniques :

Tableau III.

Réactions de l'hydrure de triphénylétain (3 moles) *sur les cétones α-éthyléniques* (1 mole) *du type* $R_1—C_5H_4FeC_5H_4—CO—CH=CH—R_2$ (II).

R_1, R_2.	Conditions opératoires. *t* (°).	Durée.	Catalyseur.	Produits obtenus.	Rdt (%).
$R_1 = H$ .... $R_2 = C_6H_5$	100	2 h	Absence	$FcCOCH_2CH_2C_6H_5$ ([7])	94
$R_1 = H$ .... $R_2 = C_6H_5$	60	1 h 30 mn	10 % A.I.B.N.	$FcCOCH_2CH_2C_6H_5$	96
$R_1 = H$ .... $R_2 = Fc$	100	5 h	Absence	$FcCOCH_2CH_2Fc$ ([8])	83
$R_1 = COC_6H_5$ ... $R_2 = C_6H_5$	120	5 h	»	Fc $\langle$ $COCH_2CH_2C_6H_5$—1 COC_6H_5—1'	57
$R_1 = COC_6H_5$ ... $R_2 = C_6H_5$	60	2 h 30 mn	10 % A.I.B.N.	Fc $\langle$ $COCH_2CH_2$—C_6H_5—1 (*) COC_6H_5—1'	61
$R_1 = COC_6H_5$ ... $R_2 = Fc$	120	5 h	Absence	Fc $\langle$ $COCH_2CH_2$—Fc—1 COC_6H_5—1'	65

[($C_{30}H_{24}Fe_2O_2$), F 199°C] [($C_{30}H_{26}Fe_2O_2$), F 136°C]

(*) Ce produit a été caractérisé à l'état d'alcool après réduction par $LiAlH_4$ [($C_{26}H_{26}FeO_2$), F 94°C)].

Notons que pour le cas II ($R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$), l'action de l'hydrure de tributylétain conduit à la cétone saturée correspondante; en présence ou en absence de générateur de radicaux libres (Rdt 90 %).

Au cours de ces réductions nous n'avons jamais isolé de dérivés d'addition. Il est cependant vraisemblable que le mécanisme de réduction est analogue à celui retenu par M. Pereyre et J. Valade ([9]) pour des cas sem-

blables. Après addition 1-4 de l'hydrure sur le système conjugué, l'hydrostannolyse conduit à un alcool vinylique qui se transpose en la cétone saturée (10).

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) H. PATIN et R. DABARD, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4971.
(2) G. J. M. VAN DER KERK, J. G. A. LUIJTEN et J. G. NOLTES, *Chem. and Ind.*, 1956, p. 352 et *J. Appl. Chem.*, 7, 1957, p. 356.
(3) J. VALADE, M. PEREYRE et R. CALAS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1216.
(4) F. S. ARIMOTO et A. C. HAVEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6295.
(5) C. MOISE et J. TIROUFLET, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 457.
(6) P. DIXNEUF, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 424.
(7) C. R. HAUSER et T. A. MASHBURN, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1795.
(8) K. SCHLOEGL et H. EGGER, *Monatsh.*, 94, 1963, p. 376.
(9) M. PEREYRE et J. VALADE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 581.
(10) A. J. LEUSINK et J. G. NOLTES, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2221.

(Laboratoire de Chimie organique E,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.)



ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 14 septembre 1970).

Note présentée le 31 août 1970, de MM. *Robert Brochu*, *Jean Padiou* et *Daniel Grandjean*, Préparation et structure cristalline du sulfure d'uranium et de baryum : $BaUS_3$:

Page 642, 2e ligne du 2°, *au lieu de* mélangés en proposition stœchiométrique, *lire* mélangés en proportion stœchiométrique.

Page 643, 6e ligne du texte en partant du bas, *au lieu de* où l'uranium est au degré d'oxydation IX, *lire* où l'uranium est au degré d'oxydation IV.



COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

GAUTHIER-VILLARS
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55

182 100-70

Imprimé en France

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-ET-ONZIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

TROISIÈME PARTIE : NOVEMBRE-DÉCEMBRE 1970

TABLES SEMESTRIELLES

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1970

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Influence de la nature des substituants sur diverses acidités déterminées dans les mélanges* H_2O-DMSO; *corrélation avec les paramètres RMN.* Note (*) de M. **Jean-Claude Hallé**, transmise par M. Henri Normant.

Des relations linéaires relient diverses acidités mesurées dans l'eau et dans les milieux mixtes H_2O-DMSO mais, contrairement aux phénols et aux acides acétiques substitués qui conduisent respectivement à deux familles homogènes, les indoles se divisent en deux groupes. De plus, il existe une excellente corrélation entre les pK_a^S des phénols et leurs δ_{OH}.

L'étude thermodynamique des milieux H_2O-DMSO et notamment la réalisation de solutions tamponnées, nous a récemment permis la détermination dans ces mélanges des constantes d'acidité de divers acides carboxyliques, phénols et indoles ([1]). Nous avons réuni dans une même famille homogène les acides dont la substitution X s'accompagne d'une variation d'acidité vérifiant l'équation de Hammett :

$$pK_H - pK_X = \rho . \sigma_X,$$

dans laquelle σ_X représente un coefficient propre au substituant X contrairement à la constante de réaction ρ dont les valeurs varient avec la nature du solvant. Ainsi, les acidités déterminées d'une part, dans le milieu S, de teneur en DMSO variable, et d'autre part, dans l'eau (E) sont reliées par l'expression suivante :

$$pK_X^S = \frac{\rho_S}{\rho_E} pK_X^E + pK_H^S - \frac{\rho_S}{\rho_E} pK_H^E.$$

Il ressort de cette relation que la linéarité des graphes $pK_X^S = f(pK_X^E)$ de pente ρ_S/ρ_E et dont l'ordonnée à l'origine ne dépend que du mélange solvant est un critère d'appartenance des acides à une même famille.

La figure 1 présente les résultats relatifs aux acides acétiques et phénols substitués ([1]). Pour chaque milieu mixte S, nous obtenons deux droites distinctes correspondant aux fonctions carboxylique et phénol. Les tracés linéaires relatifs au DMSO anhydre ont été obtenus en utilisant les constantes d'acidité déterminées par divers auteurs [([2]), ([3])]. Tous les phénols étudiés constituent une famille très homogène et la corrélation observée dans le solvant aprotique pur suggère que la plupart des polynitrophénols, y compris l'acide picrique non représenté sur la figure, sont également inclus dans cette famille. En revanche, il convient d'exclure les phénols dont l'hydroxyle est très encombré : ditertiobutyl-2.6 ou diméthyl-2.6 nitro-4

phénols qui s'écartent très fortement du tracé correspondant [(3), (4)]. Les acides acétiques substitués conduisent également à un seul groupe contrairement aux observations faites dans le méthanol où l'on assiste à la distinction des acides dihalogénosubstitués (5).

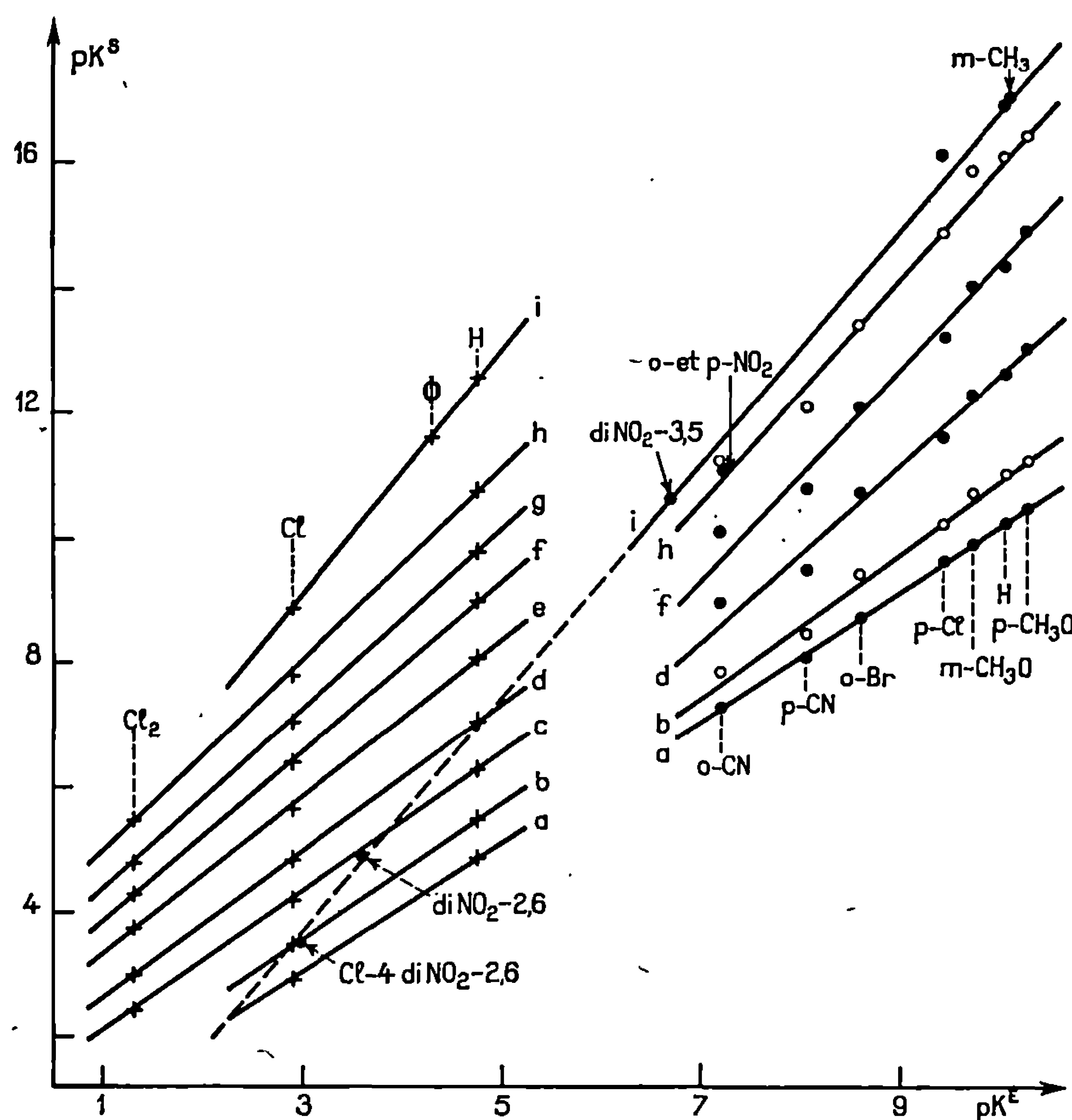


Fig. 1. — Corrélations $pK^S = f(pK^E)$ relatives aux acides acétiques (+) et phénols (○ ou ●) substitués dans les mélanges contenant : 10,8, 41,4, 61,2, 70,5, 80,4, 86,4, 91,0, 95,5 et 100 % de DMSO en masse (droites de *a* à *i*).

Nous nous sommes ensuite proposés d'étendre cette corrélation $pK_a^S = f(pK_a^E)$ aux dérivés de l'indole dont les constantes d'acidité ont été mesurées dans l'eau par la méthode des fonctions d'acidité (6) et qui se distinguent des indicateurs précédents par leur fonction acide intracyclique. Pour cela, nous avons d'une part, complété les déterminations de pK_a^S faites à l'électrode d'hydrogène (1) au moyen de mesures spectrophotométriques réalisées par action directe de la soude diluée et d'autre part, étudié de nouveaux composés (tableau ci-contre). Nous constatons alors que les indoles dont l'hétérocycle possède, soit un second atome d'azote, soit un substituant, forment une famille particulière (*fig.* 2); une étude réalisée dans le méthanol, a récemment conduit Terrier à une distinction assez voisine (7).

L'examen des pentes des droites $pK^S = f(pK^E)$, apporte des informations quant à l'influence du DMSO sur les constantes de réaction. En effet, quelle que soit la fonction chimique considérée, on observe une augmentation régulière de ρ_S/ρ_E avec la teneur du milieu en DMSO (ρ_S/ρ_E atteint 1,93 dans le DMSO pur pour les phénols et acides acétiques substitués); ce résultat traduit l'effet croissant des substituants et explique, au sein de chaque famille homogène, la divergence des graphes $pK_a^S = f$ (% DMSO) vers les mélanges riches en solvant organique ([1]).

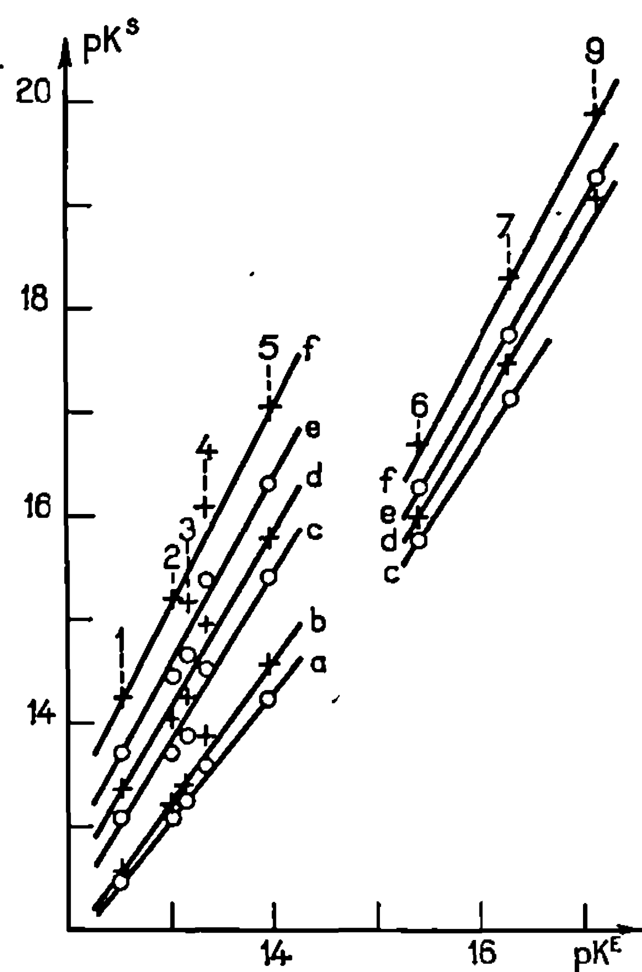


Fig. 2.

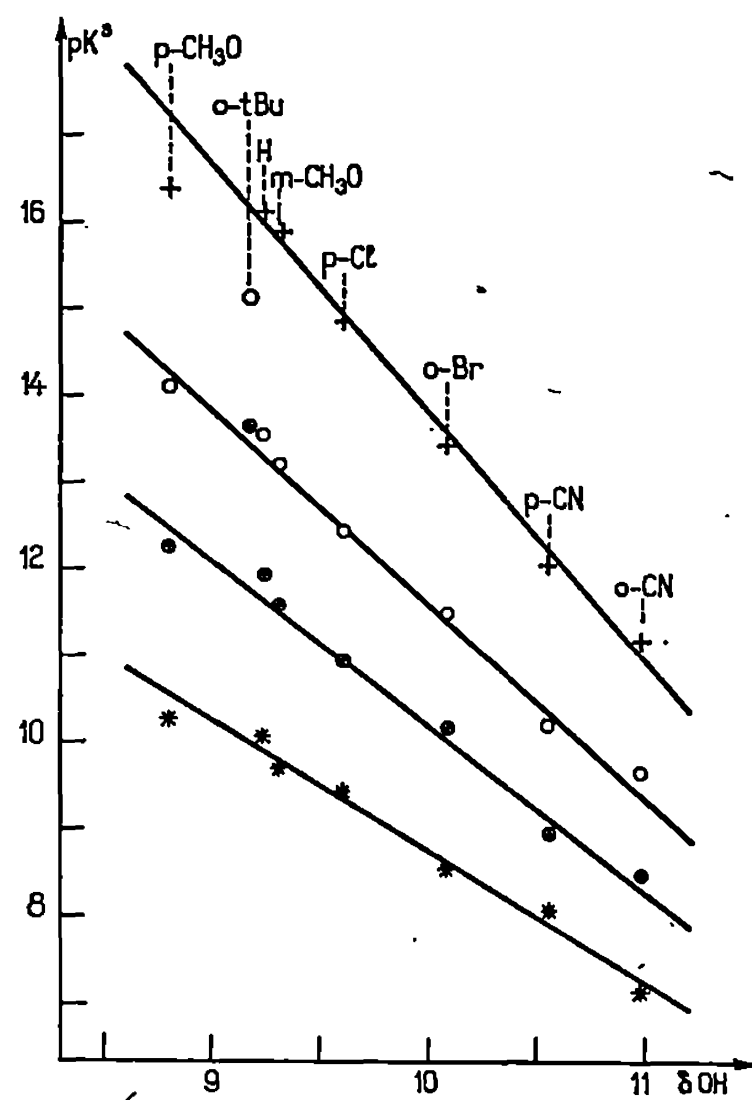


Fig. 3.

Fig. 2. — Corrélations $pK^S = f(pK^E)$ relatives aux indoles substitués dans les mélanges contenant : 41,4, 61,2, 80,4, 86,4, 91,0 et 95,5 % de DMSO (droites de *a* à *f*). La numérotation est celle du tableau.

Fig. 3. — Corrélation entre le pK_a^S des phénols mesuré à 20°C et le déplacement chimique du proton hydroxylé (parties par million) mesuré dans le DMSO à 40°C. Les milieux contiennent 0 (★); 61,2 (⊕); 80,4 (O) et 95,5 % (+) de DMSO.

La RMN a récemment permis d'effectuer dans le DMSO, d'excellentes corrélations entre les déplacements chimiques du proton hydroxylé des phénols et les σ de Hammett, les composés orthosubstitués se différenciant néanmoins des dérivés méta et para-substitués ([8]). Si pour chaque mélange S, nous portons la constante d'acidité d'un phénol en fonction du déplacement chimique de son proton acide (en parties par million) mesuré à 40°C dans le DMSO pur, nous obtenons une droite avec un taux de corrélation excellent y compris pour les orthobromo et orthocyano-phénols (*fig.* 3). Par contre, l'encombrement stérique provoqué par un groupement orthotertiobutyle,

TABLEAU.

Acidités des indoles dans les milieux eau-DMSO à 20°C.

% DMSO en masse.	Produit n° 1.	2.	3.	4.	6.	7.	8.	9.
0	12,53[a]	13,03[a]	13,16[a]	13,35[a]	15,41[a]	16,30[a]	–	17,14[a]
10,8	12,55[b]	12,93[b]	13,13[b]	13,27[b]	–	–	–	–
21,3	12,54[b]	13,02[b]	13,10[b]	13,41[b]	–	–	–	–
31,7	12,46[b]	13,14[b]	13,18[b]	13,48[b]	–	–	–	–
41,4	12,46[b]	13,11[b]	13,24[b]	13,61[b]	–	–	–	–
51,2	12,50[d]	13,14[b]	13,29[b]	13,72[b]	–	–	–	–
61,2	12,53[d]	13,17[d]	13,37[c]	13,87[b]	15,40[b]	–	–	–
70,5	12,73[d]	13,34[d]	13,56[c]	14,09[c]	15,66[b]	–	–	–
80,4	13,08[d]	13,71[d]	13,85[c]	14,52[c]	15,74[b]	17,12[b]	17,69[b]	–
86,4	13,37[d]	14,03[d]	14,26[c]	14,94[c]	15,98[d]	17,45[d]	18,07[c]	19,06[b]
91,0	13,70[d]	14,45[d]	14,64[c]	15,37[c]	16,27[d]	17,74[d]	18,50[c]	19,26[d]
95,5	14,25[d]	15,20[d]	15,18[c]	16,09[c]	16,68[d]	18,29[d]	18,98[c]	19,87[d]

([a]) Valeurs déterminées par Yagil et ramenées à 20°C [réf. (6)].

([b]) Valeurs déterminées par action directe de la soude (spectrophotométrie).

([c]) Valeurs déterminées à l'électrode d'hydrogène.

([d]) réf. (1).

1, formyl-3 indole; 2, benzimidazole; 3, acétyl-3 indole; 4, méthyl-2 benzimidazole; 5, indazole : *voir* réf. (1); 6 et 7, cyano-5 et bromo-5 indoles; 8, carbazole; 9, indole.

écarte le phénol correspondant de la famille précédente, ce qui rejoint nos conclusions relatives aux corrélations $pK^S = f(pK^E)$. Ce type de corrélation peut être étendu à d'autres familles chimiques (9) et les résultats relatifs aux indoles, qui se divisent en deux familles distinctes, semblent particulièrement prometteurs (10).

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) J. C. HALLÉ, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2047.

(2) J. COURTOT-COUPEZ et M. LE DÉMÉZET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1033.

(3) I. M. KOLTHOFF, M. K. CHANTOONI Jr et S. BHOWMIK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 23.

(4) B. W. CLARE, D. COOK, E. C. F. KO, Y. C. MAC et A. J. PARKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1911.

(5) C. MOREAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 31.

(6) G. YAGIL, *J. Phys. Chem.*, 1967, p. 1034 et *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 2855.

(7) F. TERRIER, F. MILLOT et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3002.

(8) M. T. TRIBBLE et J. G. TRAYNHAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 379.

(9) J. C. HALLÉ, Mme M. L. FILLEUX-BLANCHARD, F. TERRIER, R. SCHAAL et G. J. MARTIN, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 705.

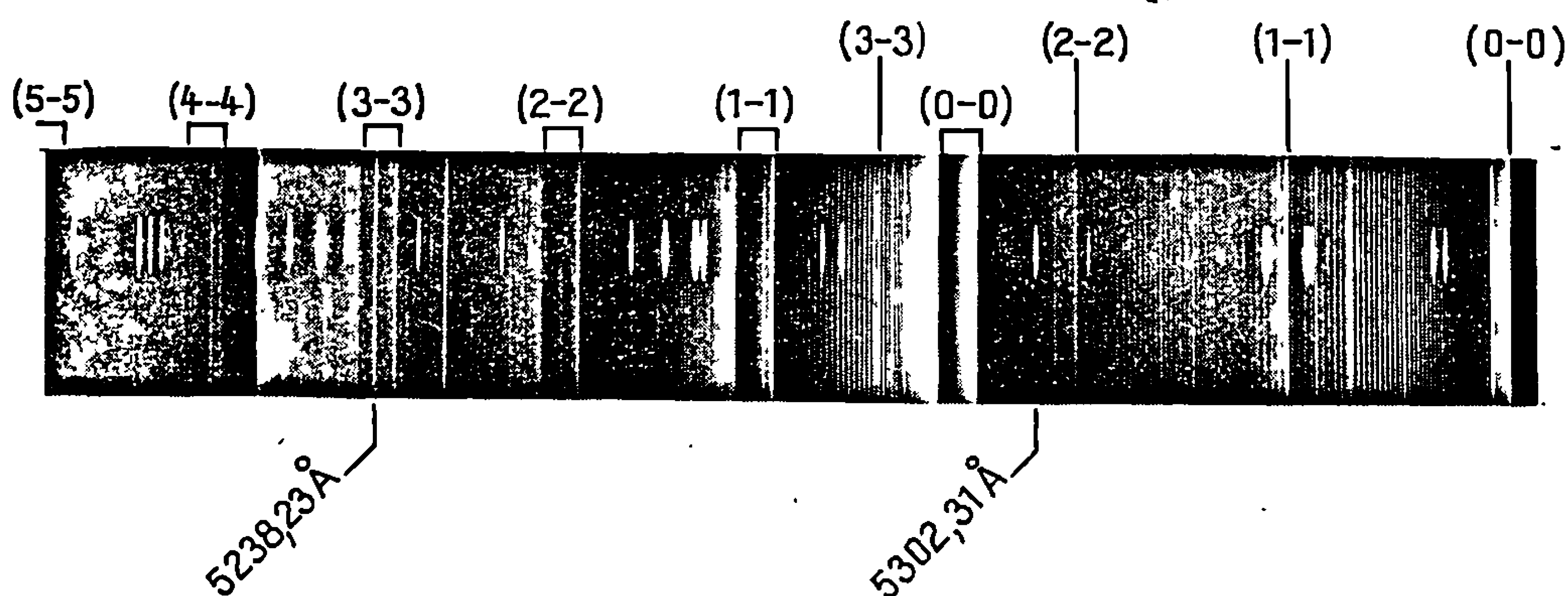
(10) J. C. HALLÉ, F. MILLOT, M. WILBERT et F. TERRIER, Résultats non publiés.

(Laboratoire de Physicochimie des Solutions,
E.N.S.C.P.,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie,
75-Paris, 5e.)

SPECTROCHIMIE. — *Caractérisation d'un nouveau système de bandes de la molécule* ^{11}B Br. (*Transition* $^3\Pi_{0+,1} \rightarrow X^1\Sigma^+$). Note (*) de MM. **Joseph Lebreton, Louis Marsigny** et **Gérard Bosser**, présentée par M. Georges Champetier.

La transition fait intervenir un état $^3\Pi_r$ (cas *c*). On donne les constantes de la composante $^3\Pi_1$. Le triplet provient de la première configuration excitée $\sigma\pi$.

Généralités. — Au cours d'une décharge électrique à travers BBr_3, un système de bandes dégradées vers le violet a été observé entre 5170 et 5 600 Å; l'émetteur est la molécule BBr. Les spectres ont été obtenus



Séquence $\Delta v = 0$ photographiée dans le deuxième ordre (1,55 Å/mm).

sur plaques « Kodak » 0*a*F à l'aide du spectrographe « Hilger and Watts » E 777 ayant pour caractéristiques principales :

— réseau de 1200 traits/mm; blazé à 5 000 Å;
— montage d'Ebert; ouverture F/20;
— dispersion moyenne à 5 000 Å : 4,2 Å/mm.

Analyse vibrationnelle — Le système de bandes est caractéristique d'une transition du type $^3\Pi_r$(cas *c*) $\rightarrow {}^1\Sigma^+$. Le sous-système $^3\Pi_{0+} \rightarrow {}^1\Sigma^+$ comporte une seule tête (P) et deux branches (P et R), tandis que le sous-système $^3\Pi_1 \rightarrow {}^1\Sigma^+$ possède deux têtes (Q et P) et trois branches (P, Q, R) (*voir* figure).

Les transitions $^3\Pi_{0-} \rightarrow {}^1\Sigma^+$ et $^3\Pi_2 \rightarrow {}^1\Sigma^+$ sont interdites par les règles de sélection (cas *c* de Hund).

L'analyse vibrationnelle et les décalages isotopiques (^{10}B ^{79}Br–^{11}B ^{79}Br) et (^{11}B ^{79}Br–^{11}B ^{81}Br) montrent que l'état fondamental est le singulet $X^1\Sigma^+$ mis en évidence par E. Miescher [(1), (2)] et que l'état excité est un triplet.

Le sous-système $^3\Pi_{0+} \to {}^1\Sigma^+$ comprend essentiellement une séquence forte ($\Delta v = 0$) et une séquence faible ($\Delta v = -1$).

Le sous-système $^3\Pi_1 \to {}^1\Sigma^+$ est composé de deux séquences bien marquées ($\Delta v = 0$, $\Delta v = -1$).

Les résultats sont consignés dans le tableau de Deslandres ci-dessous :

TABLEAU DE DESLANDRES ($^{11}B\,^{79}Br$) (unité : cm^{-1}).

a. Sous-système $^3\Pi_1 \to {}^1\Sigma^+$ *(principales têtes* Q_2*).*

v......	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
(v, v).....	18 887,4	18 957,6	19 025,1	19 090,3	19 152,5	19 212,2	19 267,5	–
$(v, v+1)$.	18 210,5	18 287,6	18 363,0	18 433,6	18 504,4	18 570,5	18 634,0	–
$\Delta G''_{v+\frac{1}{2}}$...		676,9	670,0	662,1	656,7	648,1	641,7	633,5
$\Delta G'_{v+\frac{1}{2}}$...		747,1	737,5	727,3	718,9	707,8	697,0	–

b. Sous-système $^3\Pi_{0+} \to {}^1\Sigma^+$ *(principales têtes* P_1*).*

v........	0.	1.	2.	3.
(v, v).........	18 696,3	18 769,5	18 840,5	$\simeq$18 909

Les têtes des branches Q_2 sont données par la formule suivante :

$$\nu_{Q_2} = 18\,851,3 + 757,2\left(v' + \frac{1}{2}\right) - 4,85\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - 684,3\left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 3,52\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Puisqu'elles sont très proches de l'origine, on obtient une bonne évaluation des constantes de l'état $^3\Pi_1$:

$$\nu_e \simeq 18\,851\ cm^{-1}, \qquad \omega_e \simeq 757\ cm^{-1}, \qquad x\omega_e \simeq 4,8_5\ cm^{-1}.$$

La distance entre les têtes Q_2 et P_2 permet d'évaluer B', B'' étant connu [(2), (3)]. On obtient ainsi pour la bande (o-o) :

$$B'_0 - B''_0 = 0,019\ cm^{-1}; \qquad B'_0 \simeq 0,50_7\ cm^{-1}.$$

Les constantes vibrationnelles de l'état $^3\Pi_{0+}$ (ν_e 1 $\simeq$ 8 674 cm^{-1}) évaluées à l'aide des têtes P_1 sont très voisines de celles de la composante $^3\Pi_1$.

NATURE DE L'ÉTAT $^3\Pi_r$. — La configuration fondamentale de BBr est $(z\sigma)^2(y\sigma)^2(w\pi)^4(x\sigma)^2$. Elle donne le singulet $^1\Sigma^+$. Le triplet $^3\Pi_r$ provient de la première configuration excitée $\sigma\pi$, soit $(z\sigma)^2(y\sigma)^2(w\pi)^4(x\sigma)(v\pi)$. Elle engendre les états $^1\Pi$ et $^3\Pi_r$.

Le singulet s'identifie à l'état connu A $^1\Pi$ et le triplet observé au terme $a\,^3\Pi$. Ce dernier est d'ailleurs corrélé aux états atomiques B* ($^2P_{3/2}$) + Br($^2P_{3/2}$) si toutefois les orbitales conservent leur caractère $\sigma\pi$.

La bande ${}^3\Pi_{0+}(0) \rightarrow {}^1\Sigma^+(0)$ ($\nu_0 \simeq 18\,710\ \text{cm}^{-1}$) fournit une valeur de B'_0 voisine de 0,50 cm^{-1} très proche de la précédente et de celle de l'état A ${}^1\Pi$ (3). L'étude rotationnelle permettra de préciser les valeurs des diverses constantes et des paramètres d'interaction définissant les complexes ${}^1\Pi_1$, ${}^3\Pi_1$ et ${}^3\Pi_{0+}$.

(*) Séance du 5 octobre 1970.

(1) E. MIESCHER, *Helv. Phys. Acta*, 8, 1935, p. 279.

(2) E. MIESCHER et E. ROSENTHALER, *Nature*, 145, 1940, p. 624 et 642.

(3) E. ROSENTHALER, *Helv. Phys. Acta*, 13, n° 5, 1940, p. 355.

(Laboratoire de Spectroscopie moléculaire,
Collège Scientifique Universitaire,
parc de Grandmont,
37-Tours,
Indre-et-Loire.)

PHOTOLYSE. — *Sur l'influence du rayonnement infrarouge sur la vitesse de dissociation des molécules.* Note (*) de MM. **Henri Brunet** et **François Voignier**, présentée par M. Alfred Kastler.

A partir de la théorie de Rice, Ramsperger et Kassel, on montre que l'absorption de photons ayant une énergie inférieure à l'énergie de dissociation entraîne un abaissement de la température de dissociation de certaines molécules.

Dans une Note précédente [1], nous avions observé la dissociation du chlorure d'éthyle sous l'influence du rayonnement à 10,53 μ d'un laser à gaz carbonique.

Cependant, contrairement à nos premières observations, la température de translation du gaz excité apparaît beaucoup plus élevée que celle calculée à partir du spectre infrarouge. En effet, les mesures de température basées sur la séparation des maximums d'absorption de la bande fondamentale sont faussées par l'existence d'un fort gradient radial de température.

En mesurant l'augmentation de pression résultant de l'absorption du rayonnement, nous avons calculé que la température moyenne du gaz était de 340°C à l'intérieur du volume occupé par le faisceau laser. Ce résultat a été obtenu en utilisant une cellule d'absorption de 1 cm de diamètre et de 3 cm de long, une pression initiale de 121 Torr et un faisceau laser de 5 mm de diamètre. Dans ces conditions, la puissance absorbée est de 4,5 W (raie P 14) et l'augmentation de pression, mesurée avec un manomètre ayant un volume résiduel de 1 cm^3 est de 26 Torr.

Cette estimation de la température est très approximative car elle suppose celle-ci constante à l'intérieur du volume occupé par le faisceau laser. La température locale du gaz, au voisinage de la fenêtre d'entrée et sur l'axe, est certainement supérieure à 400°C. La dissociation observée sous l'influence du rayonnement laser provient donc essentiellement de l'augmentation de température. Ce résultat n'est pas surpenant car l'absorption du chlorure d'éthyle à 10,53 μ n'est saturable qu'aux très faibles pressions ($P \leq 0{,}01$ Torr) puisque le temps de relaxation du mode excité (liaison C—C) est très court, probablement inférieur à 10^{-8} s.at. [2]. L'énergie absorbée est de l'ordre de 5 W/cm^3 et, du fait de la faible conductibilité thermique des gaz, l'élévation de température est considérable.

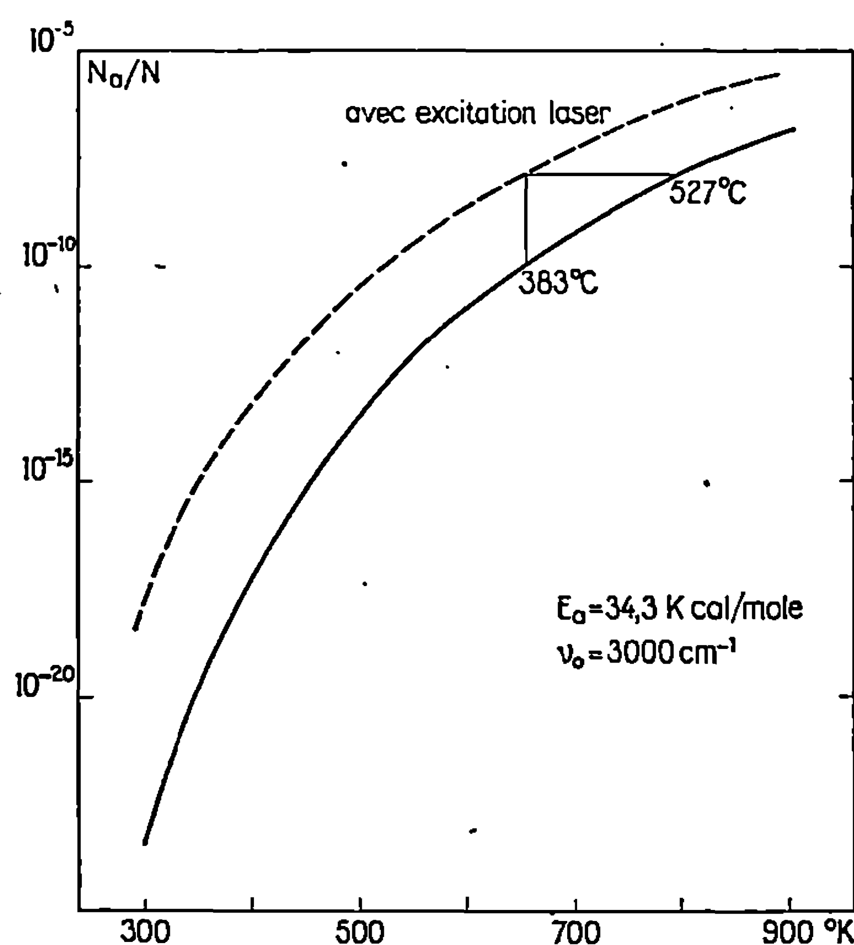
Nous allons indiquer maintenant quelles sont, à notre avis, les conditions à satisfaire pour obtenir la dissociation sélective d'un gaz, par l'absorption de photons infrarouges ayant une énergie inférieure à l'énergie de dissociation. D'après la théorie de Rice, Ramsperger et Kassel (R. R. K.), la constante de dissociation d'une molécule considérée comme un système

d'oscillateurs couplés est donnée par [3] :

$$k(E_i) = 0 \quad \text{pour} \quad E_i \leqq E_a;$$

$$k(E_i) = A \frac{(i - m + s - 1)!\, i!}{(i - m)!\, (i + s - 1)!} \quad \text{pour} \quad E_i > E_a,$$

où $E_i = ih\nu$, $E_a = mh\nu$ est l'énergie d'activation rapportée à une molécule,



s le nombre d'oscillateurs (ou de modes de vibration) de fréquence ν et A le facteur de fréquence.

La vitesse de dissociation est alors :

$$k = Z_0 \sum_i \frac{k(E_i)\, N_i}{Z_0 N + k(E_i)},$$

où Z_0 est le nombre de collisions par seconde et N_i le nombre de molécules par centimètre cube ayant l'énergie E_i.

Aux pressions élevées ($Z_0 N > A$), la contribution la plus importante à k est apportée [4] par les niveaux ayant des énergies voisines de $E_a + (s - 1)\,RT$.

Considérons maintenant l'effet de l'absorption du rayonnement laser sur les populations vibrationnelles.

Supposons que la molécule possède s modes de vibration de fréquences sensiblement égales et que le rayonnement laser soit absorbé par une ou plusieurs transitions fondamentales de fréquence ν_0. Si l'absorption du gaz est facilement saturable (c'est-à-dire si le temps de relaxation du mode excité est long), la population du niveau supérieur va être considérablement augmentée par l'absorption du rayonnement. Elle est multipliée par un facteur

proportionnel à $e^{h\nu_0/kT}$ lorsque l'intensité du rayonnement est nettement supérieure à l'intensité de saturation de l'absorption.

Si la pression est suffisamment élevée, les processus de relaxation par collisions (échange d'énergie vibration-vibration) vont tendre à mettre en équilibre les populations des niveaux supérieurs avec celle du niveau excité et à établir une nouvelle distribution vibrationnelle. Supposons que celle-ci soit boltzmanienne à partir du niveau excité. Dans cette hypothèse, toutes les populations vibrationnelles sont multipliées par un facteur proportionnel à $e^{h\nu_0/kT}$, en particulier celles des niveaux d'énergie $E_a + (s - 1)\,RT$. D'après la théorie R. R. K., la constante de dissociation k se trouve alors multipliée par le même facteur.

On montre que lorsque le terme $e^{-h\nu_0/kT}$ est nettement inférieur à l'unité et que s est petit, le facteur multiplicatif est sensiblement égal à $e^{h\nu_0/kT}/(1+s)$.

Soit alors une molécule possédant quatre modes de vibration de fréquences sensiblement égales telles que le rayonnement laser soit absorbé par les quatre transitions fondamentales de fréquence

$$\nu_0 = 3\,000\ \text{cm}^{-1}\ (3{,}33\,\mu)$$

et soit $E_a = 12\,000$ cm^{-1} (34,3 kcal/mole) l'énergie de dissociation. Cette énergie correspond à quatre quanta de vibration et le poids statistique du niveau $i = 4$ est $g_4 = 7!/4!\,3! = 35$. Avec ces données, on a calculé en fonction de la température la population vibrationnelle du niveau d'énergie $E_i = 12\,000$ cm^{-1} ainsi que le facteur multiplicatif $(1/5)\,e^{h\nu_0/kT}$. La figure montre la variation du nombre de molécules ayant l'énergie $E_a + (s-1)\,RT \approx E_a$ en fonction de la température, avec et sans excitation laser à 3 000 cm^{-1}.

Supposons qu'en l'absence du rayonnement laser, la dissociation soit caractérisée par un certain taux de décomposition à 527°C; en consultant la figure, on voit qu'à 383°C et en présence du rayonnement laser, le nombre de molécules d'énergie $E_a = 34{,}3$ kcal/mole est égal à celui existant à 527°C sans excitation. D'après la théorie R. R. K., on doit alors obtenir approximativement le même taux de décomposition à 383°C en présence du rayonnement qu'à 527°C sans rayonnement. L'excitation laser entraîne un abaissement $\Delta T = 144°$ de la température de dissociation. Il est important de noter qu'à 383°C, en l'absence d'excitation laser, le taux de décomposition est négligeable puisque la vitesse spécifique de réaction k est inférieure de plus de deux ordres de grandeur à celle existant à 527°C. En irradiant à 383°C un mélange de molécules isotopiques dont une espèce absorbe le rayonnement laser, il est donc possible, en principe, d'obtenir la dissociation sélective de la molécule absorbante.

On notera aussi que l'inévitable élévation de température résultant de l'absorption du rayonnement laser sera très inférieure à l'abaissement

de température $\Delta T \approx 150°$ si l'énergie absorbée est de l'ordre de 100 mW/cm³. Aux pressions de l'ordre du Torr, cette condition ne pourra être réalisée que si le temps de relaxation du mode excité est de quelques dizaines de microsecondes à 1 atm (⁵).

(*) Séance du 5 octobre 1970.

(¹) H. BRUNET et F. VOIGNIER, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1206.

(²) T. L. COTTRELL et J. C. MC COUBREY, *Molecular Energy Transfer in Gases*, Butterworths, London, 1961, p. 112.

(³) V. N. KONDRATEV, *Chemical Kinetics of Gas Reactions*, Pergamon Press, Oxford, 1964, p. 291.

(⁴) S. W. BENSON, *The Foundations of Chemical Kinetics*, Me Graw Hill Book Company, Inc., New York, 1960, p. 230.

(⁵) La puissance absorbée par centimètre cube est $W_0 \approx Nh\nu/\tau$ où τ est le temps de relaxation du mode excité et N la population du niveau fondamental exprimée en molécules par centimètre cube.

(*Centre de Recherches C. G. E.,*
Laboratoires,
route de Nozay,
91-Marcoussis, Essonne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la densité des précipités intergranulaires dans des bicristaux orientés d'aluminium-cuivre.* Note (*) de MM. **Jean Le Coze**, **Christian Ranson** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans des bicristaux orientés d'aluminiun-cuivre, on a dénombré les précipités intergranulaires, formés dans un traitement de trempe et revenu. Pour les joints de flexion symétriques, désorientés autour de [001], la densité des précipités est d'autant plus forte que la désorientation des réseaux est plus faible; certains joints de mâcle se caractérisent également par un nombre élevé de précipités.

A l'aide d'une technique de solidification directionnelle dans un four à vide ([1]), nous avons préparé des bicristaux orientés, à partir d'un alliage



Fig. 1. — Précipitation dans un bicristal désorienté de 60° (G × 400).

d'aluminium à 4 % de cuivre. La ségrégation du cuivre vers l'extrémité solidifiée en dernier lieu entraîne une variation de la teneur le long du bicristal de 3,5 à 5 % ou de 1 à 7 %, suivant la vitesse de solidification imposée. Les échantillons présentent d'autre part une sous-structure prononcée, soulignée par des bandes dont le faciès rappelle celui d'un eutectique. Nous avons pu atténuer ces défauts, grâce à un maintien prolongé de 800 à 1000 h, à une température très voisine de 540°C.

Dans les bicristaux ainsi préparés, nous avons découpé des échantillons de teneur en cuivre peu différente de 3,5 %, pour les soumettre au traitement suivant :

— maintien à 540°C pendant 30 h pour dissoudre les précipités;

— trempe à l'air;

— maintien à l'ambiante, pendant 1 h 30 mn;
— revenu à 345± 1°C, pendant 1 h;
— refroidissement à l'air.

Ce traitement provoque, dans chaque grain, la précipitation de la phase Al_2Cu sous forme de plaquettes parallèles aux plans (001) (*fig.* 1). L'étude plus précise de ces plaquettes montre d'ailleurs qu'elles se résolvent presque toutes en sphérules juxtaposées.

Les précipités intergranulaires sont tous globularisés, sauf dans certains joints de désorientation inférieure à 2°, ou supérieure à 85°. Dans ces deux

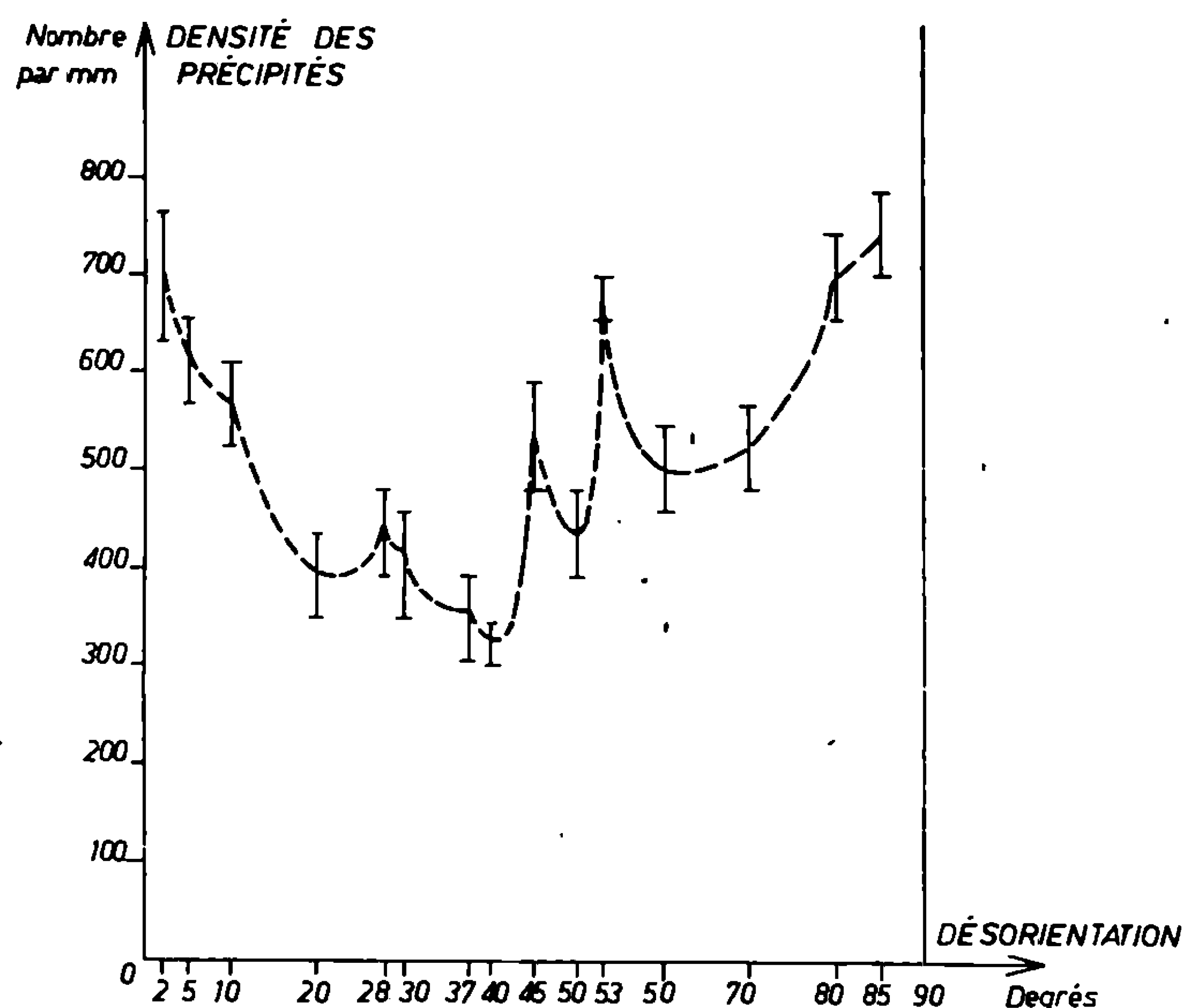


Fig. 2. — Densité des précipités intergranulaires (rapportée à une longueur de 1 mm), en fonction de l'angle de désorientation de bicristaux d'axe [001].

cas les réseaux sont peu désorientés. En effet, dans les joints symétriques de flexion autour de [001], on obtient tous les bicristaux possibles en faisant varier la désorientation de 0 à 90°, et, pour deux valeurs complémentaires de la désorientation, les réseaux se trouvent placés dans les mêmes positions relatives, les joints ne se différenciant que par l'orientation de leur plan.

Grâce à une technique micrographique minutieuse, nous avons pu dénombrer les précipités qui apparaissent sur une coupe perpendiculaire à l'axe de flexion [001]. Malgré la difficulté de ces mesures et la dispersion des résultats, nous avons pu établir la courbe de la figure 2, qui donne, en fonction de la désorientation, le nombre de précipités par millimètre de joint. Les segments verticaux indiquent la dispersion des résultats.

Contrairement à toute attente, on observe que, dans l'ensemble, le nombre de précipités croît lorsque la désorientation des réseaux diminue, c'est-à-dire

lorsque l'angle caractérisant l'orientation du joint tend vers 0 ou 90°. Cependant, certains « sous-joints » de désorientation très voisine de 0 ou 90° pourraient échapper à cette règle. D'autre part, pour les deux valeurs complémentaires de la désorientation, correspondant aux mêmes positions des réseaux, 5 et 85° par exemple, la densité des précipités est notablement plus forte dans les joints de forte désorientation.

Comme dans l'étude d'autres phénomènes (²), le joint de macle (012), de désorientation proche de 53°, présente un comportement particulier : la densité des précipités y est beaucoup plus forte que dans un joint de désorientation très voisine, 50° par exemple.

La forte densité de précipitation dans le joint de 45° a été vérifiée par de nombreuses mesures.

En estimant grossièrement les dimensions des précipités intergranulaires, nous avons pu voir que ceux-ci sont, en général, d'autant plus fins qu'ils sont plus nombreux; de sorte que, dans les conditions expérimentales adoptées, la quantité de cuivre précipitée sous forme Al_2Cu, dans le joint de grains, semble à peu près indépendante de la désorientation.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(¹) C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 661.
(²) M. Biscondi et C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 65, 1968, p. 167.

*(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relations d'orientation entre l'austénite à* 2,1 % C *et* 3,9 % Si *obtenue par maintien à* 420°C *d'un alliage* Fe-C-Si (1) *et la martensite qui en dérive par trempe dans l'azote liquide.* Note (*) de MM. **Gérard Metauer** et **Jean-Marie Schissler**, présentée par M. Jacques Pomey.

Les clichés de microdiffraction des électrons montrent que les relations d'orientation entre la martensite de l'austénite enrichie dont elle est issue, sont celles de Greninger-Troïano (2). Le plan d'accolement est du type (3, 15, 10)c. f. c..

Dans une Note précédente (1), nous avons mis en évidence la possibilité d'obtenir, par traitement bainitique, une structure ferrito-austénitique dépourvue de carbures dans les aciers hyereutectoïdes au silicium. L'austénite ainsi obtenue contient 2,1 % de carbone et 3,9 % de silicium. Sa température M_s tout récemment déterminée à l'aide du dilatomètre différentiel de Mignot (3) est située à — 130°C.

L'alliage Fe-C-Si utilisé contient 1,10 % de carbone et 3,9 % de silicium. Nous le mettons sous la forme de plaquettes de $20 \times 20 \times 1$ mm^3. L'austénitisation est effectuée par maintien de 30 mn à 1130°C sous un vide de 10^{-4} Torr. Le maintien isotherme à 420°C est interrompu après 55 mn par trempe brutale dans l'eau salée à — 5°C.

TABLEAU I.

Comparaison des angles entre les directions cristallographiques contenues dans les plans : $(111)_\gamma // (011)_{\alpha'}$.

γ.	α'.	Valeurs expérimentales (°).	Valeurs Greninger-Troïano (°).
$[\bar{1}\bar{1}2]$	$[0\bar{1}1]$	0	2
$[101]$	$[\bar{1}11]$	0	2.5
$[011]$	$[1\bar{1}1]$	4	6.5

Nous avons étudié les relations cristallographiques entre l'austénite résiduelle et la martensite après trempe dans l'azote liquide, puis retour à la température ambiante.

Afin d'observer l'effet de relief dû à la transformation martensitique de l'austénite enrichie, les échantillons sont soigneusement polis au diamant de 0,25 μ avant immersion dans l'azote liquide (*fig.* 1).

L'observation finale des aiguilles (*fig.* 2) et la mesure de la tétragonalité de sa maille montre que la martensite ne subit aucune transformation décelable par diffraction au cours de son observation au microscope électronique.

TABLEAU II.

Valeurs expérimentales des angles faits par différents plans réticulaires de la martensite α′ et de l'austénite γ.

γ.	α′.	Valeurs (°).	Clichés.
[1̄01]	[1̄1̄1]	0	*a*
(111)	(011)	0	
(101)	(112)	5.5	
(11̄1)	(101)	7.5	
(13̄1)	(21̄1)	7.5	
(01̄0)	(11̄0)	3	
[1̄1̄2]	[01̄1]	0	*b*
(11̄0)	(100)	0	
(31̄1)	(211)	5	
(111)	(011)	0	
(1̄31)	(2̄11)	4	
[1̄03]	[1̄1̄3]	0	*c*
(010)	(1̄10)	4.2	
(33̄1)	(301)	5	
(31̄1)	(211)	8.5	
(311)	(121)	4.5	
[1̄2̄3]	[13̄3]	0	*d*
(21̄0)	(310)	1.5	
(51̄1)	(321)	4.7	
(111)	(011)	0	
(3̄31)	(3̄01)	1.2	

La détermination des relations d'orientation repose sur l'examen de 30 clichés de microdiffraction agrandis dans le rapport $\times 2$. La figure 3 (*a*, *b*, *c*, *d*) montre que ces relations sont proches de celles qu'ont trouvé Greninger-Troïano dans un alliage Fe-22 % Ni-0,8 % C transformé à — 77°C :

$$(111)_{\gamma} // (011)_{\alpha'} \quad \text{(à moins de 1° près)},$$
$$[\bar{1}01]_{\gamma} \text{ à } 2°5 \text{ de } [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'},$$
$$[0\bar{1}1]_{\gamma} \text{ à } 6°5 \text{ de } [1\bar{1}1]_{\alpha'}.$$

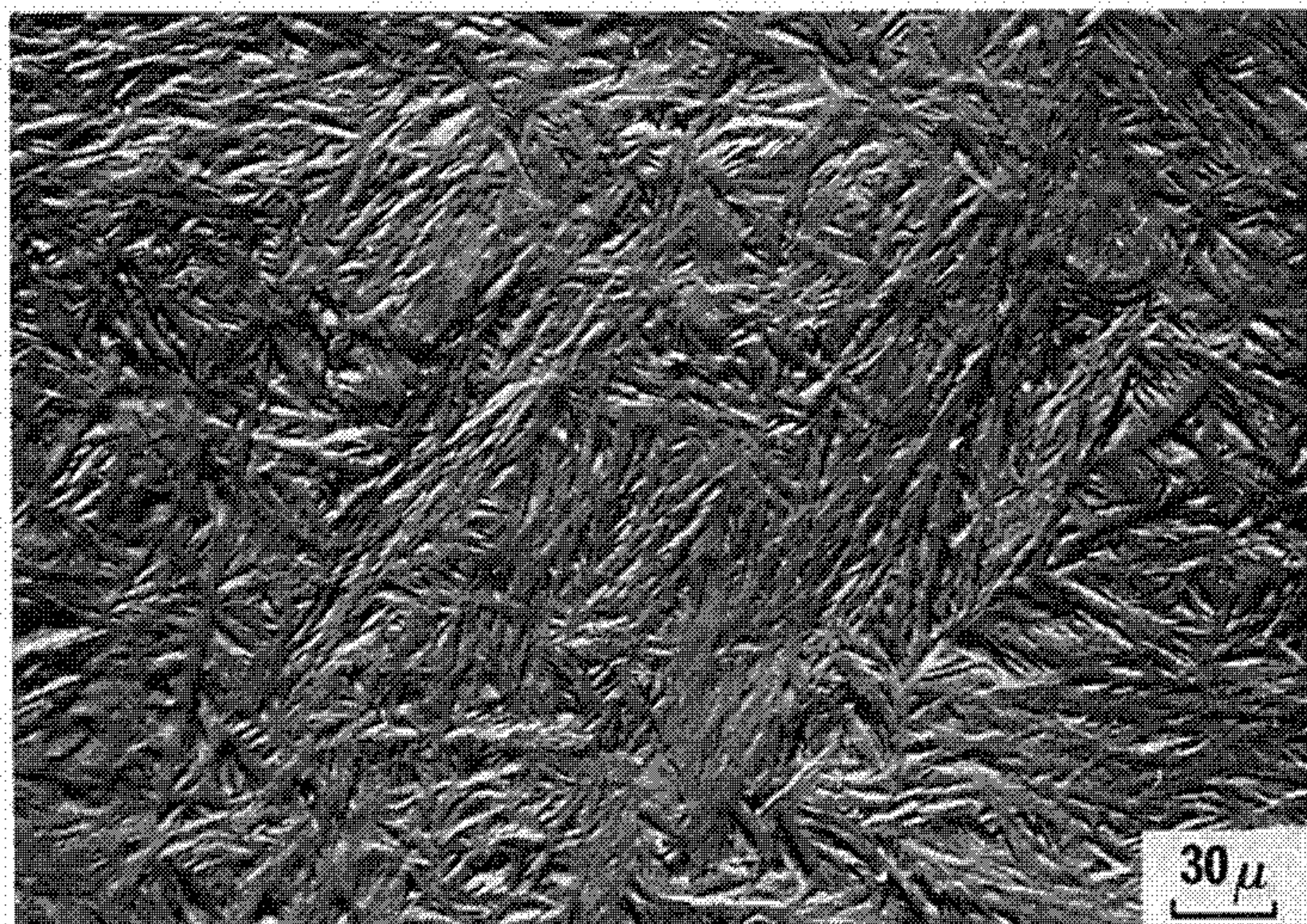
EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Micrographie optique en contraste interférentiel montrant l'effet de relief dû à la transformation martensitique de l'austénite enrichie.

Fig. 2. — Micrographie électronique de l'alliage ferrito-austénitique après trempe dans l'azote liquide. La ferrite blanche présente un aspect cellulaire. La martensite aciculaire très sombre se détache sur un fond gris d'austénite non transformée.

Fig. 3. — Clichés de microdiffraction électronique effectués sur différentes plages « martensite-austénite ». $\alpha' = h\,k\,l$; $\gamma = k\,h\,l$.

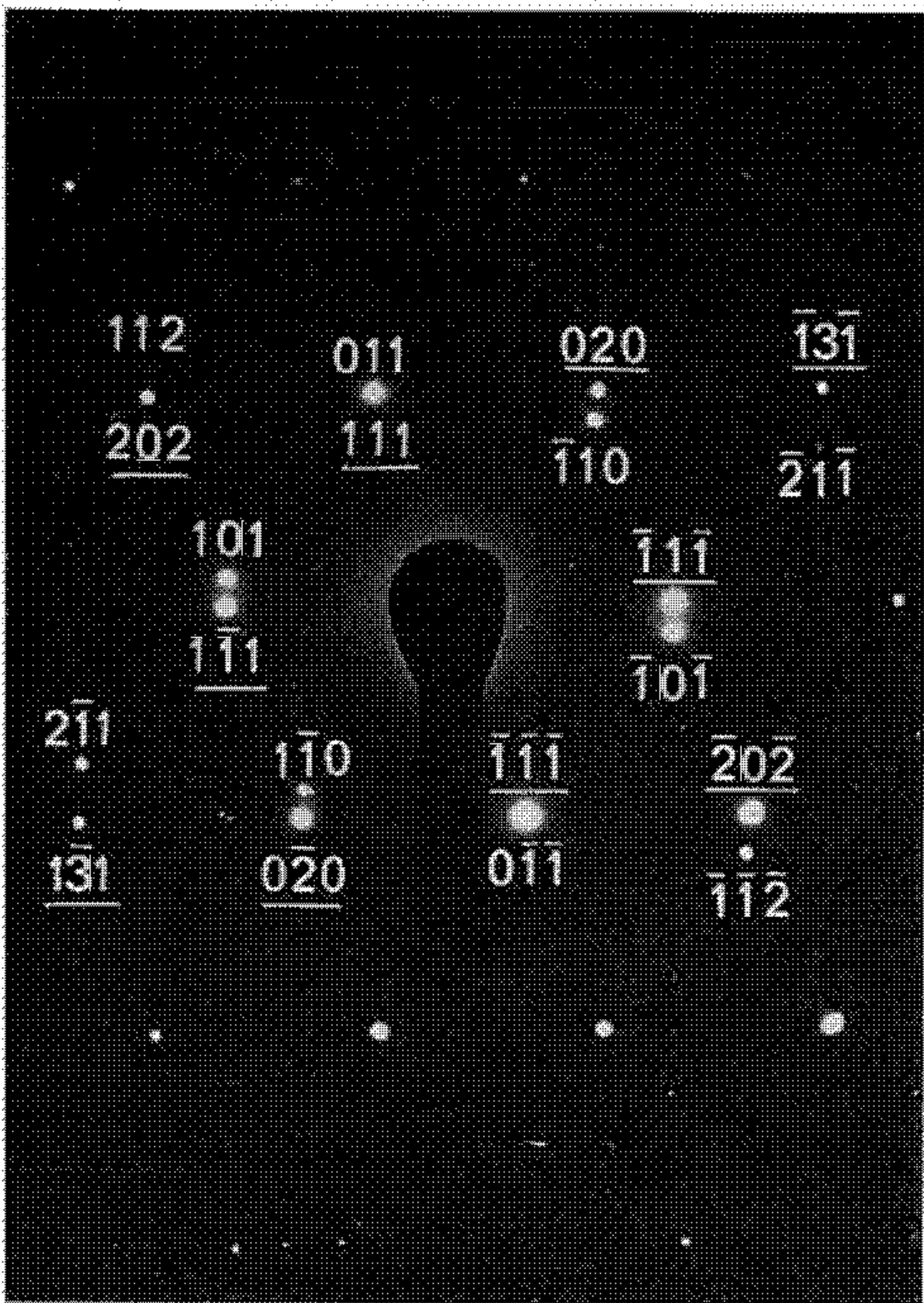
a. $[\bar{1}01]_{\gamma}//[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'}$; *b*. $[\bar{1}\bar{1}2]_{\gamma}//[0\bar{1}1]_{\alpha'}$; *c*. $[\bar{1}03]_{\gamma}//[\bar{1}\bar{1}3]_{\alpha'}$; *d*. $[\bar{1}\bar{2}3]_{\gamma}//[1\bar{3}3]_{\alpha'}$.



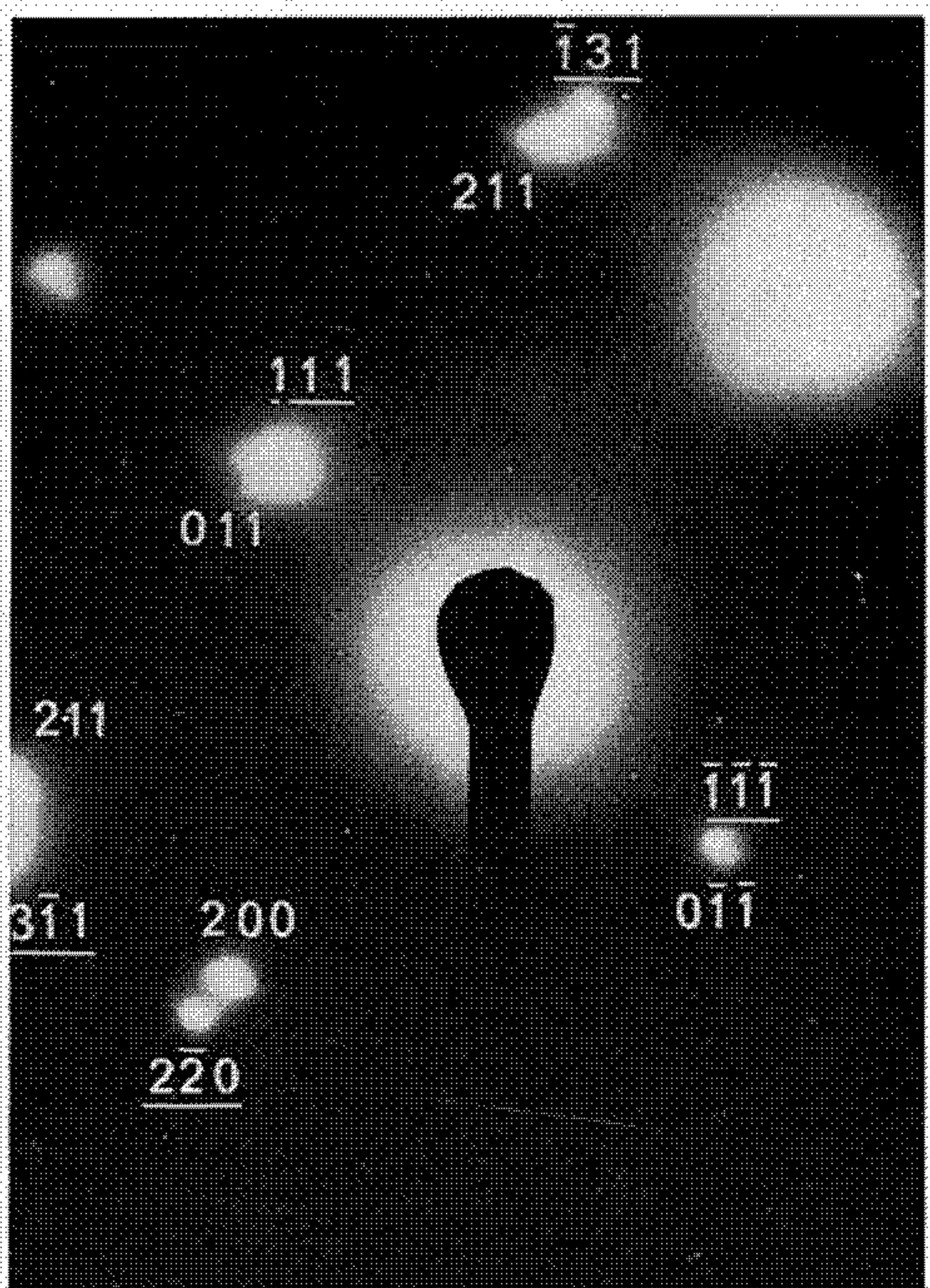
1



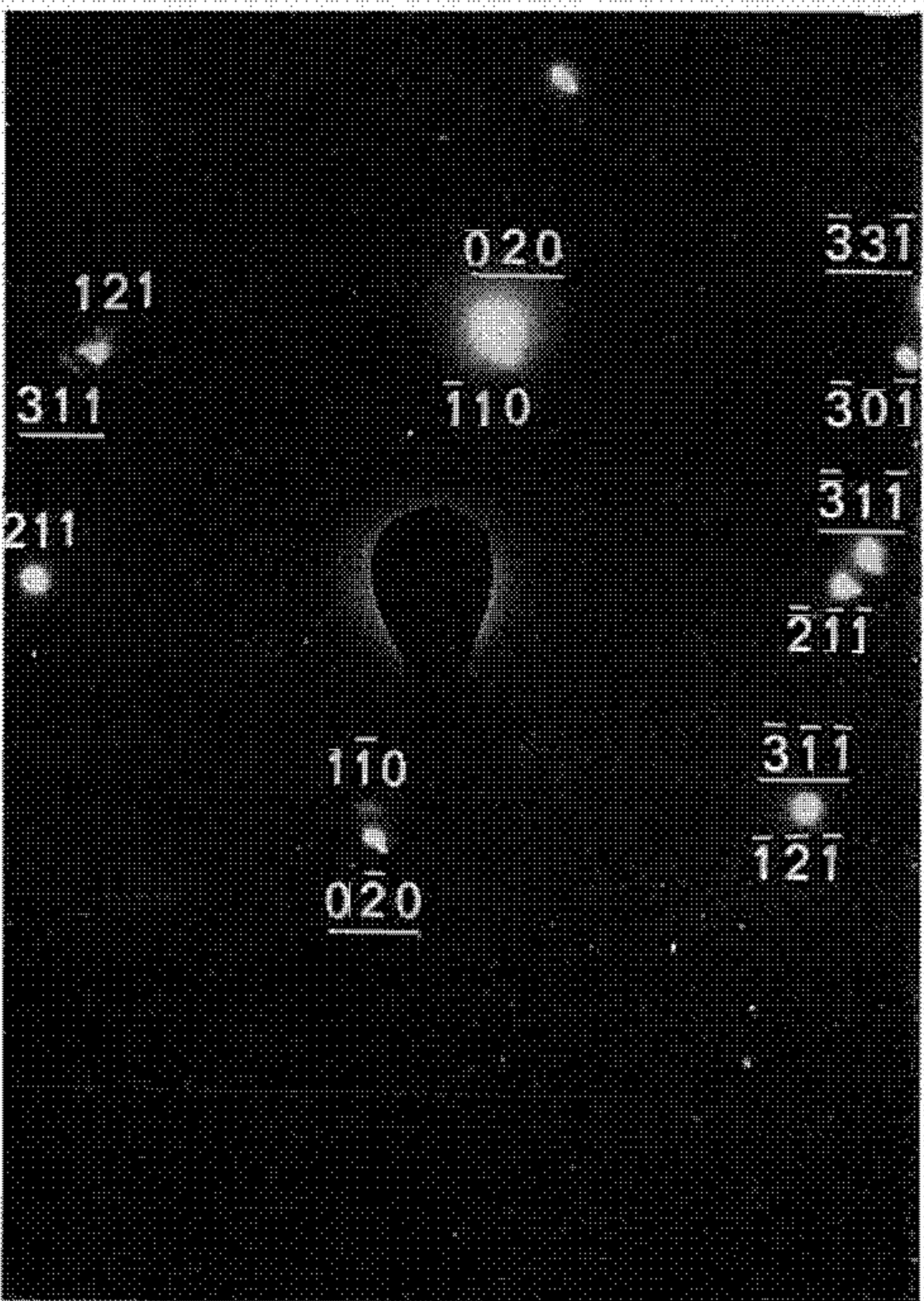
2


$1\bar{1}2$
011
020
$\bar{1}3\bar{1}$
202
111
$\bar{1}10$
$\bar{2}1\bar{1}$
101
$1\bar{1}1$
$\bar{1}1\bar{1}$
$\bar{1}0\bar{1}$
$2\bar{1}1$
$1\bar{1}0$
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
$\bar{2}0\bar{2}$
$1\bar{3}1$
$0\bar{2}0$
$0\bar{1}\bar{1}$
$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$

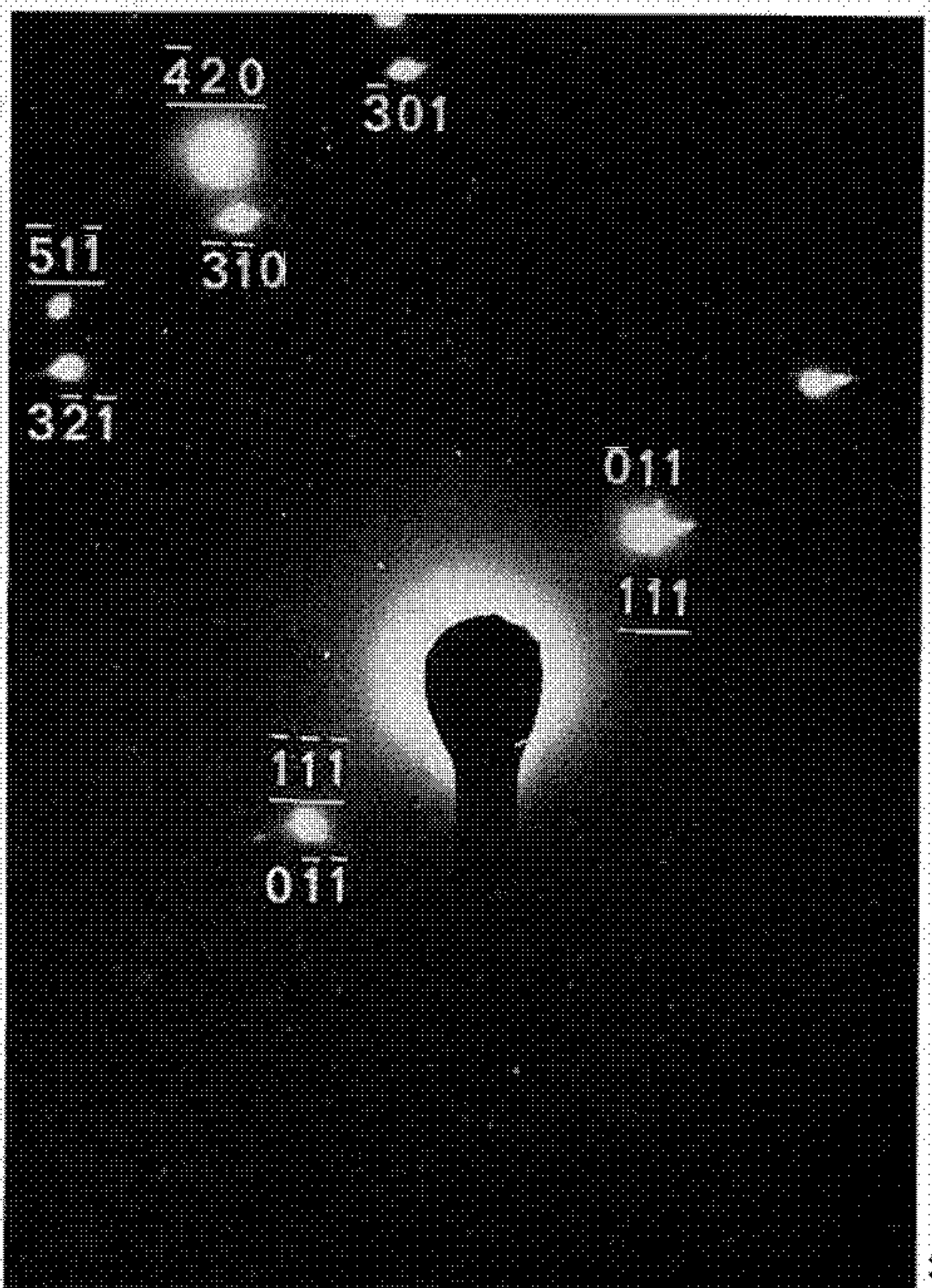
3 *a*


$\bar{1}31$
211
111
011
211
$\bar{3}\bar{1}1$
200
$2\bar{2}0$
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
$0\bar{1}\bar{1}$

3 *b*


020
121
311
$\bar{1}10$
$\bar{3}3\bar{1}$
$\bar{3}0\bar{1}$
211
$\bar{3}1\bar{1}$
$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$
$1\bar{1}0$
$0\bar{2}0$
$\bar{3}\bar{1}\bar{1}$
$\bar{1}\bar{2}\bar{1}$

3 *c*


$\bar{4}20$
$\bar{3}01$
$\bar{5}\bar{1}\bar{1}$
$\bar{3}\bar{1}0$
$3\bar{2}\bar{1}$
011
111
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
$0\bar{1}\bar{1}$

3 *d*

Ces relations sont intermédiaires entre celles de Kurdjumov-Sachs ([4]) et celles de Wassermann-Nishiyama [([5]), ([6])].

La variante de la correspondance Bain utilisée est :

$$(bCf)=\begin{pmatrix} 1\bar{1}0 \\ 110 \\ 001 \end{pmatrix}.$$

Les valeurs expérimentales des angles entre les directions cristallographiques contenues dans les plans $(111)_\gamma//(011))_\alpha$, sont tout à fait admissibles puisque l'écart entre ces valeurs et les valeurs calculées est inférieur à 3°C.

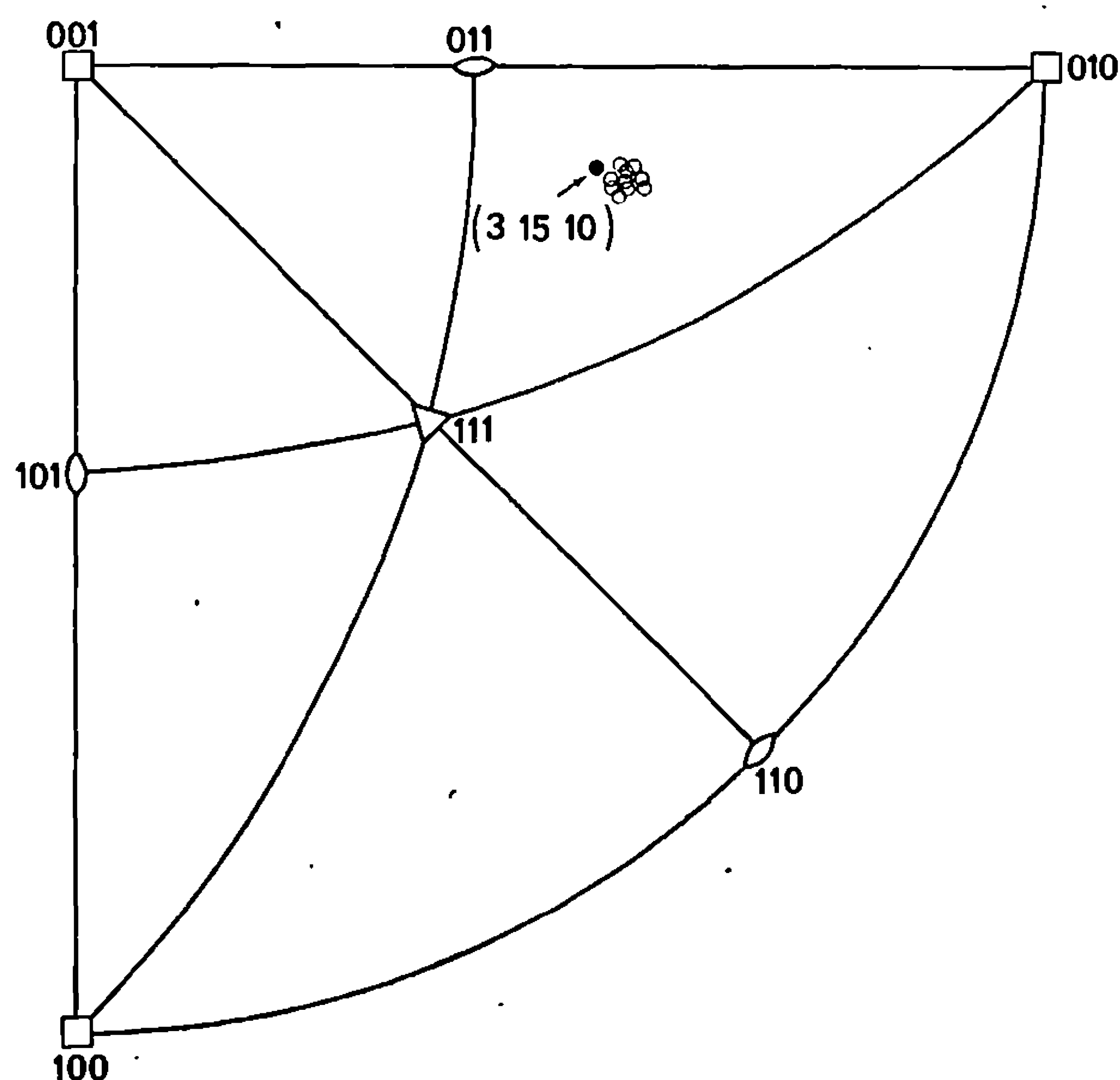


Fig. 4. — Lieu des pôles possibles du plan d'accolement.

La détermination du plan d'accolement a été faite à partir de l'étude de ces traces sur les différents plans de coupe. Les aiguilles de martensite étant très fines, nous n'avons pas remarqué d'écart angulaire important entre les directions apparentes de l'interface et celle du midrib ; néanmoins, c'est ce dernier que nous avons utilisé pour déterminer le plan d'accolement. Nous avons obtenu 21 pôles possibles qui sont tous situés à l'intérieur d'un cône de demi-angle égal à 2 degrés (*fig.* 4). Le plan d'accolement le plus probable est donné par :

$$p'_1 = (0,1738 ; 0,8501 ; 0,4971)_{\text{c. f. c.}}$$

Il se trouve à 2°5 du plan $(3, 15, 10)_{\text{c. f. c.}}$.

On voit que ces résultats sont totalement différents de ceux que nous avions obtenus pour l'austénite enrichie et la ferrite formée au cours de la première étape de la transformation bainitique puisque, d'une part la relation d'orientation était du type Wassermann-Nishiyama et le plan d'accolement proche de $(253)_{\text{c. f. c.}}$ (7).

(*) Séance du 19 octobre 1970.

(1) J. M. SCHISSLER et G. METAUER, *Comptes rendus*, 270, série C 1970, p. 1162.

(2) A. B. GRENINGER et A. R. TROÏANO, *Trans. A. I. M. E.*, 185, 1949, p. 590.

(3) B. MIGNOT, *Comptes rendus*, 270, série C. 1970, p. 1945.

(4) G. KURDJUMOV et G. SACHS, *Z. Physik.*, 64, 1930, p. 325.

(5) G. WASSERMANN, *Arch. für das Eisenhutt.*, 16, 1933, p. 647.

(6) Z. NISHIYAMA, *Se. Rep. Tohoku Univ.*, 23, 1934, p. 638.

(7) J. M. SCHISSLER et G. METAUER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1785.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle*).

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la solubilité de la polyvinylpyrrolidone dans des mélanges binaires halogénoforme-acide carboxylique.* Note (*) de Mlle **Chantal Sistel** et M. **Bernard Sebille**, présentée par M. Georges Champetier.

Le chloroforme et les acides carboxyliques sont des solvants de la polyvinylpyrrolidone. Toutefois, les mélanges de chloroforme et d'acide trifluoracétique ne dissolvent ce polymère qu'en très faible quantité. Il en est de même des mélanges de bromoforme et d'acide di ou trichloracétique.

Le pouvoir solvant d'un mélange de deux liquides vis-à-vis d'un polymère donné n'est pas toujours intermédiaire entre ceux des deux liquides purs. La dissolution de substances macromoléculaires dans un mélange de deux non-solvants est bien connue et, dans un travail antérieur nous avons

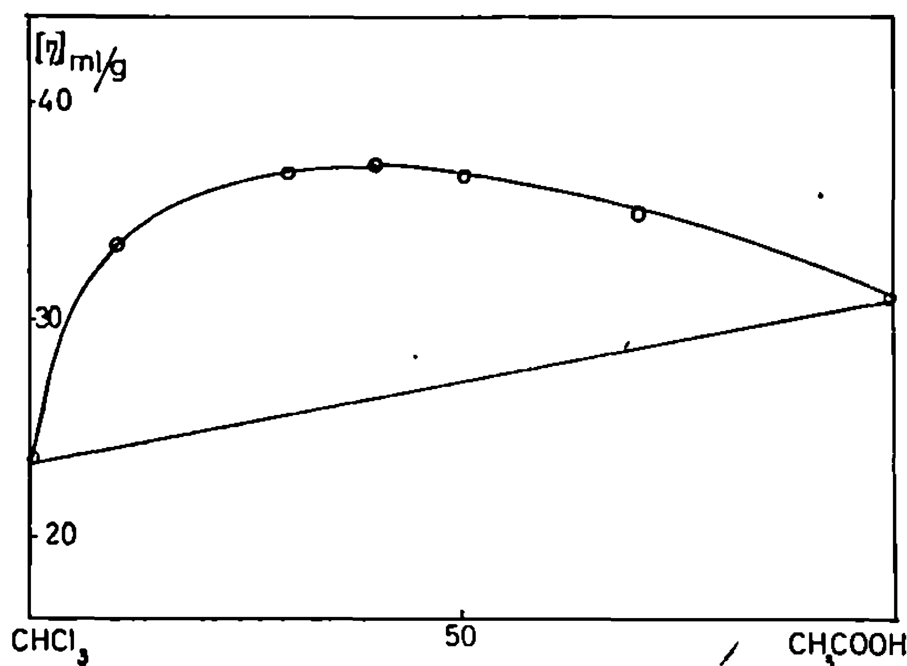


Fig. 1.

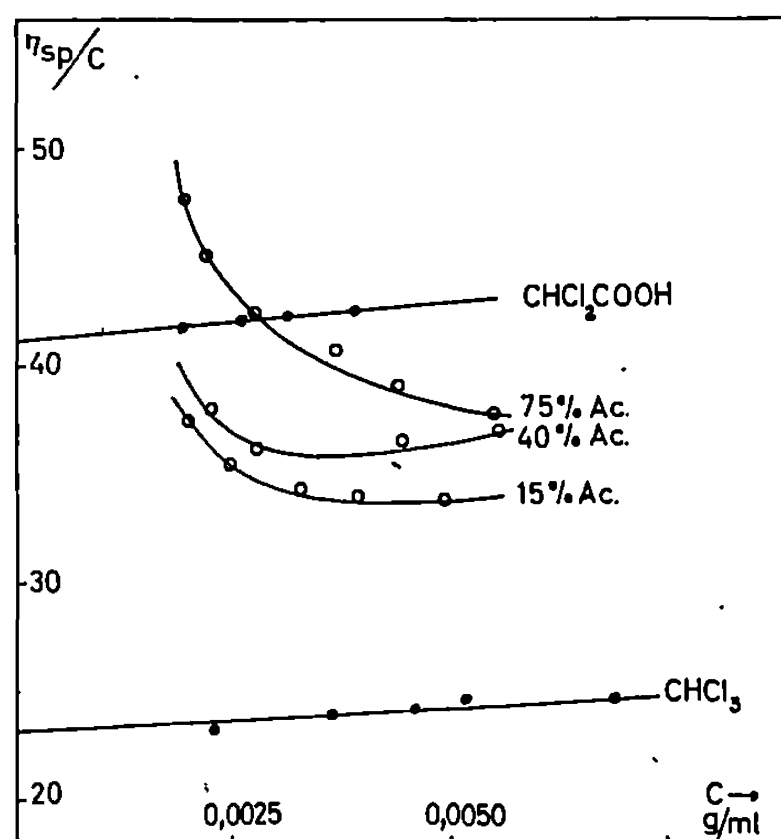


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de la viscosité intrinsèque de la polyvinylpyrrolidone avec la composition du mélange solvant : chloroforme-acide acétique. (Composition exprimée par le pourcentage en volume.)

Fig. 2. — Viscosité spécifique réduite de la polyvinylpyrrolidone dans divers mélanges de chloroforme et d'acide dichloracétique. (Concentration de l'acide exprimée par le pourcentage en volume.)

décrit, l'insolubilité de la polyvinylpyrrolidone dans un mélange de deux solvants de ce polymère (1).

Selon la théorie des solutions régulières la qualité d'un solvant au sens thermodynamique du terme est liée au paramètre χ défini à partir des caractéristiques interactionnelles de la solution. Scott (2) a étendu cette

notion à un mélange de solvants, assimilé à un liquide unique, ce qui exclut toute solvatation préférentielle. Le paramètre χ s'exprime alors par la relation

$$\chi = x_1 \chi_{13} + x_2 \chi_{23} - x_1 x_2 \chi_{12},$$

dans laquelle x_i désigne les fractions molaires respectives. Les indices 1 et 2 correspondent aux solvants tandis que l'indice 3 est relatif au polymère.

Pour un mélange binaire de solvants de composition donnée, les chaînes ont ainsi une solvatation différente de celle qui serait créée par un milieu ayant un paramètre d'interaction moyen $x_1 \chi_{13} + x_2 \chi_{23}$. Dans ces conditions, la viscosité intrinsèque $[\eta]$ d'un échantillon macromoléculaire en

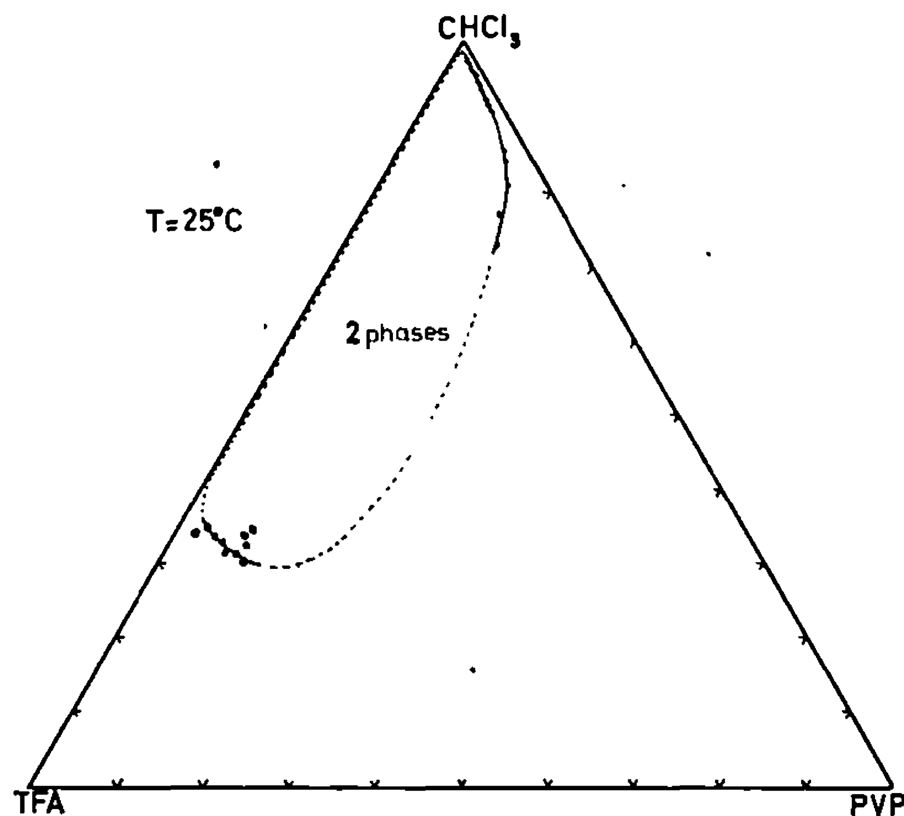


Fig. 3. — Zone de démixtion de la polyvinylpyrrolidone dans le mélange chloroforme-acide trifloracétique.
(Concentrations exprimées par le pourcentage en poids.)

solution dans un tel mélange est, selon le signe du paramètre χ_{12} plus grande ou plus petite que la moyenne $[\eta]_m$ calculée à partir des viscosités intrinsèques déterminées dans les deux solvants purs. En particulier, si χ_{12} est positif, la viscosité intrinsèque $[\eta]$ doit être nécessairement plus grande que la viscosité moyenne $[\eta]_m$ [(3), (4)]. Le mélange binaire se comporte alors, vis-à-vis du soluté macromoléculaire comme un milieu plus solvatant que ne le permettraient de prévoir les qualités thermodynamiques de ses constituants. Des vérifications expérimentales de cette dernière dépendance ont été antérieurement effectuées sur plusieurs systèmes ternaires (4).

L'étude de la viscosité intrinsèque de la polyvinylpyrrolidone dans des mélanges chloroforme-éthanol pour lesquels χ_{12} est positif (5) nous a confirmé que cela s'appliquait aussi dans ce cas. Nous avons également mesuré la viscosité intrinsèque dans des mélanges chloroforme-acide acétique dans lesquels la polyvinylpyrrolidone est entièrement soluble. La

figure 1 montre que la déviation positive de la viscosité intrinsèque par rapport à la valeur moyenne $[\eta]_m$, entraîne une diminution de χ et suggère que χ_{12} est positif. L'absence de données thermodynamiques pour ce solvant binaire ne nous a pas permis de le vérifier.

Des mesures analogues effectuées à partir des mélanges chloroforme-acide dichloracétique montrent que la viscosité spécifique réduite augmente avec la dilution (*fig.* 2) bien que les mélanges restent apparemment homogènes. Cette propriété, voisine de celle observée par Dondos ([6]) pour un autre système ternaire, est due vraisemblablement à la présence d'agrégats prove-

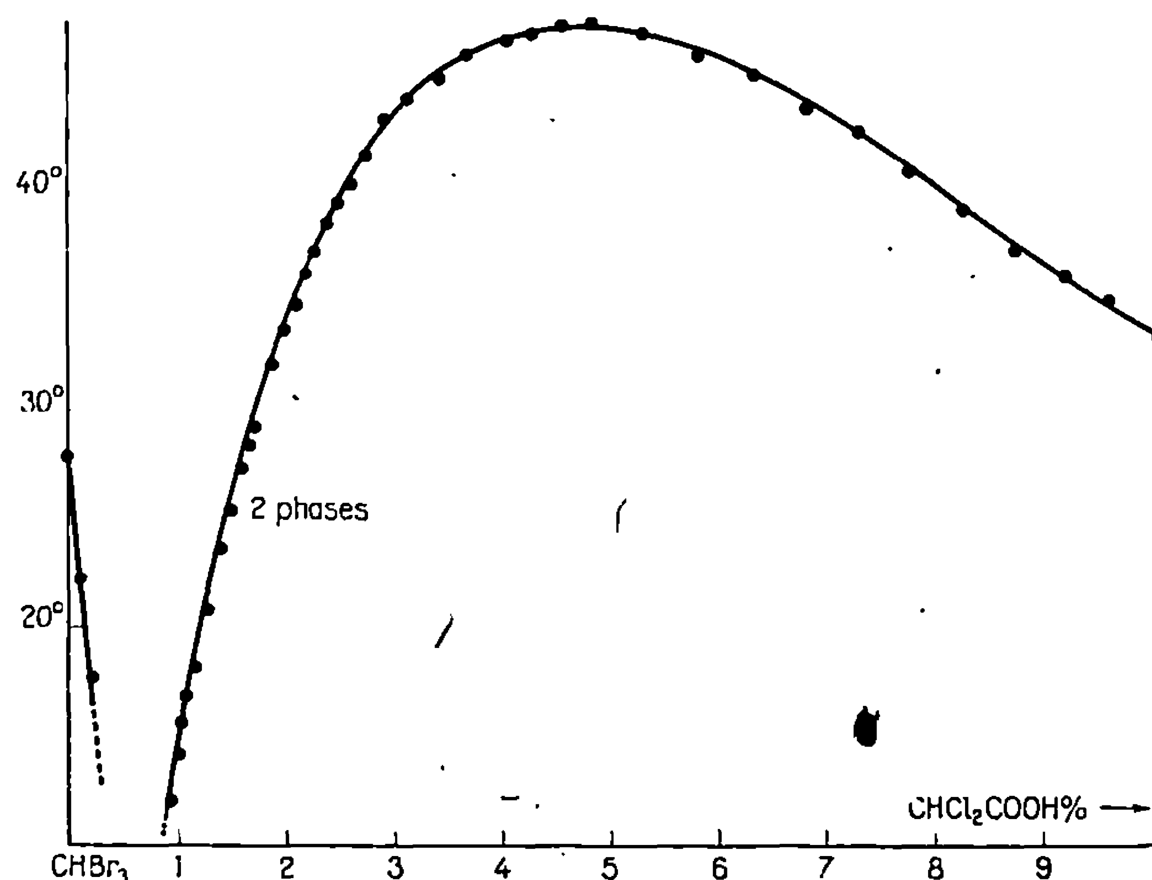


Fig. 4. — Température de dissolution de la polyvinylpyrrolidone dans un mélange bromoforme-acide dichloracétique.
(Concentration initiale du polymère : 2,3 % en poids; concentration de l'acide exprimée par le pour-cent en poids.)

nant d'une diminution de la solubilité et, contrairement au cas précédent, d'une augmentation du paramètre χ.

Dans le mélange chloroforme-acide trifluoracétique, la diminution de la solubilité se manifeste par une démixtion de la solution sous forme d'un coacervat. Nous avons déterminé les limites de la zone à deux phases par la méthode des points de trouble, dans les régions où la viscosité des mélanges ternaires l'autorise avec une précision suffisante. La figure 3 montre qu'il s'agit d'un contour entièrement fermé sur lui-même. Nous retrouvons ainsi les propriétés des solutions aqueuses de polyvinylpyrrolidone ([1]) avec un système entièrement organique. Les mélanges chloroforme-acide trichloracétique présentent d'ailleurs un comportement analogue vis-à-vis de la poly-L-alanine ([7]).

Le bromoforme est un mauvais solvant de la polyvinylpyrrolidone qu'il ne dissout qu'au-dessus d'une certaine température dépendant de la

concentration et de la masse moléculaire. L'addition d'éthanol ou d'acide acétique permet d'abaisser la température de dissolution démontrant ainsi l'action solubilisante de ces derniers composés. Les acides carboxyliques ont, en faible quantité, un effet similaire mais une addition ultérieure d'acide provoque la démixtion du mélange, puis la redissolution si la concentration est suffisamment élevée.

La figure 4 indique les températures de disparition du trouble en fonction de la concentration de l'acide dichloracétique : la limitation du diagramme aux basses températures est due uniquement au bas point de cristallisation du bromoforme (F 8°C). Des diagrammes similaires ont été obtenus avec les acides mono et trichloracétique.

L'ensemble de ces observations ne peut être expliqué qu'en tenant compte de l'existence de liaisons hydrogène entre les fonctions amide du polymères et les acides carboxyliques ([1]), ce qui est confirmé par des travaux en cours. Dans ces conditions, la cause essentielle des phénomènes observés réside dans une modification progressive de la nature du polymère au fur et à mesure de l'addition d'acide, conduisant à une nouvelle espèce solvatée dont le comportement interactionnel avec le milieu environnant ne peut être prévu aussi simplement. Ainsi dans le cas du bromoforme, les excellentes qualités de solvatation de l'acide augmentent, dans un premier temps, la solubilité, mais l'enrichissement des pelotes macromoléculaires en acide provoque une insolubilité par suite de l'accroissement du paramètre χ. En réalité, la solvatation préférentielle et les fortes associations existant dans de tels mélanges n'autorisent pas un emploi rigoureux de l'équation de Scott sous sa forme actuelle.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

([1]) B. Sébille et J. Néel, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 475.
([2]) R. L. Scott, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 268.
([3]) W. H. Stockmayer et M. Fixman, *J. Polym. Sci.*, C 1, 1963, p. 137.
([4]) A. Dondos et D. Patterson, *J. Polym. Sci.*, A 2, 7, 1969, p. 209.
([5]) G. Scatchard et C. L. Raymond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1278.
([6]) A. Dondos, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 370.
([7]) A. Takahashi, L. Mandelkern et R. E. Glick, *Biochemistry*, 8, n° 4, 1969, p. 1673.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et Chimie industrielles de la ville de Paris, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'influence de la température et du pourcentage du comburant en oxygène sur la combustion du sodium liquide.* Note (*) de MM. JEAN-CLAUDE MALET, HENRY MELLOTTEE et RALPH DELBOURGO, présentée par M. Paul Laffitte.

On décrit l'évolution du domaine d'inflammation caractérisé par une émission bleue, sous l'influence de la température et du pourcentage en oxygène du comburant. Ce domaine reste distinct de celui des flammes jaunes, lorsque la température s'élève.

L'analyse aux rayons X des résidus de combustion révèle dans les deux cas la formation du monoxyde Na_2O et du peroxyde Na_2O_2.

Nous avons indiqué dans une Note précédente (1) que l'étude de la combustion du sodium liquide en lit, effectuée dans un petit creuset en nickel avait permis de mettre en évidence deux régimes de combustion distincts caractérisés, l'un par une émission bleue, l'autre par une flamme jaune, et délimités dans des zones de pressions bien définies pour une température et un comburant déterminés.

Nous avons poursuivi cette étude en faisant d'abord varier le pourcentage en oxygène du mélange comburant, ce qui nous a conduit à observer une évolution continue des domaines d'émission bleue et de flamme bleue → jaune, les valeurs des pressions limites s'abaissant régulièrement en même temps que la concentration en oxygène du comburant s'élève. Ces résultats sont représentés sur les figures 1 et 2 où l'on a tracé la variation des limites en fonction de la pression et du pourcentage en oxygène dans l'atmosphère comburante.

L'étude de l'influence de la température conduit à représenter sur les mêmes figures, un faisceau de courbes, où il apparaît un abaissement de la limite lorsque la température s'élève et où la comparaison entre les courbes représentant les limites de l'émission bleue et celles représentant les flammes jaunes fait ressortir que l'intervalle de pression entre ces deux régimes est d'autant plus important que la teneur en oxygène est plus réduite.

On a représenté sur la figure 3, les variations des valeurs extrapolées à la pression atmosphérique des températures d'inflammation en fonction du pourcentage en oxygène. On obtient deux variations linéaires et parallèles.

Il nous a paru intéressant d'enregistrer la variation de la pression en fonction du temps, durant la période de réaction (délai + combustion). Les courbes d'enregistrement obtenues, d'allure sigmoïde, représentent la consommation de l'oxygène et montrent que les produits de la combustion (Na_2O et Na_2O_2) se forment bien au cours du temps total de réaction (délai + temps de combustion), la variation de pression enregistrée devenant nulle après la combustion. Elles montrent également que durant

la combustion, la vitesse de disparition de l'oxygène est constante suivant la relation du type

$$\Delta p = \mathrm{D}t,$$

où D est la vitesse de disparition de l'oxygène en torr.seconde^{-1} à température, pression et pourcentage en oxygène initiaux constants. Elle est indépendante de la quantité de sodium et varie avec la pression (*fig.* 4). On relève une forme de courbes semblable à celle déjà indiquée et constituée

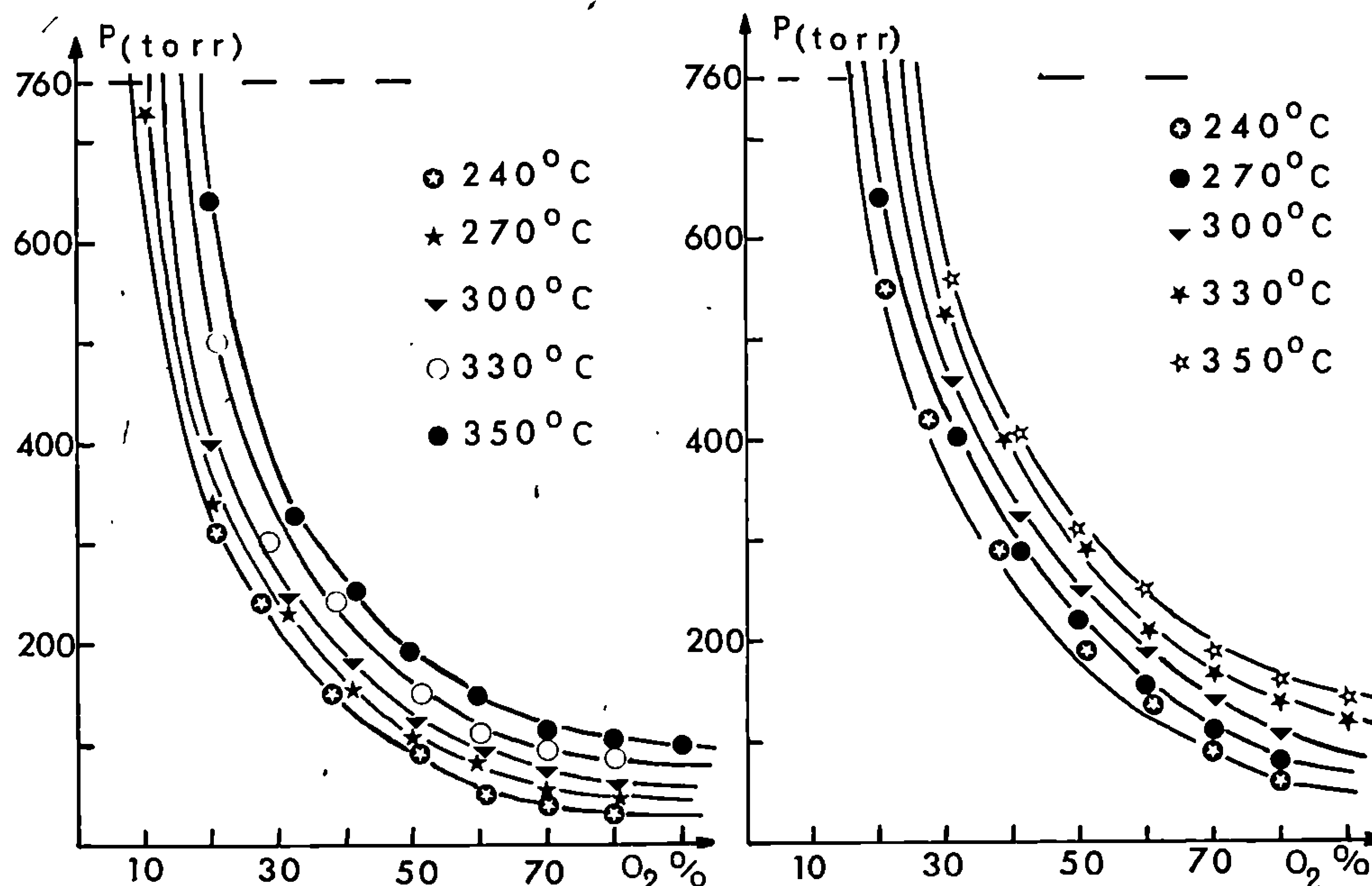


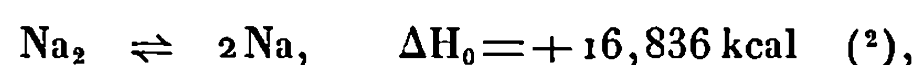
Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Limites inférieures de la combustion bleue.

Fig. 2. — Limites d'inflammation bleue → jaune.

de deux droites de pentes différentes ([1]). Les valeurs de D déterminées en émission bleue, varient linéairement avec la pression. Il en est de même de celles déterminées en flammes jaunes mais la droite représentative coupe l'axe des pressions en un point dont l'abscisse est égale à P_i (pression limite inférieure, en dessous de laquelle il n'y a plus d'émission) et les droites représentant les deux émissions, se coupent en un point dont l'abscisse est égale à P_s ([1]) (pression limite supérieure délimitant les deux domaines d'émission).

Lorsque la pression d'oxygène s'élève, la vitesse de réaction croît et la température de flamme obtenue est élevée. L'équilibre



$$Na_2 \rightleftharpoons 2Na, \quad \Delta H_0 = +16{,}836\ \text{kcal} \ (^2),$$

est dans ce cas déplacé vers la droite. Ce mécanisme conduirait à la flamme jaune (émetteur Na gazeux) que l'on met effectivement en évidence lorsque, la pression d'oxygène s'élevant, la vitesse de consommation de l'oxygène croît ainsi que le montrent les résultats expérimentaux (*fig.* 4).

Par contre, sous pression réduite d'oxygène, on constate que l'émission bleue est prédominante. La température atteinte est forcément moins élevée (moins de molécules d'oxygène atteignant les molécules de sodium). Dans ce cas l'équilibre (I) sera moins déplacé vers la droite et les

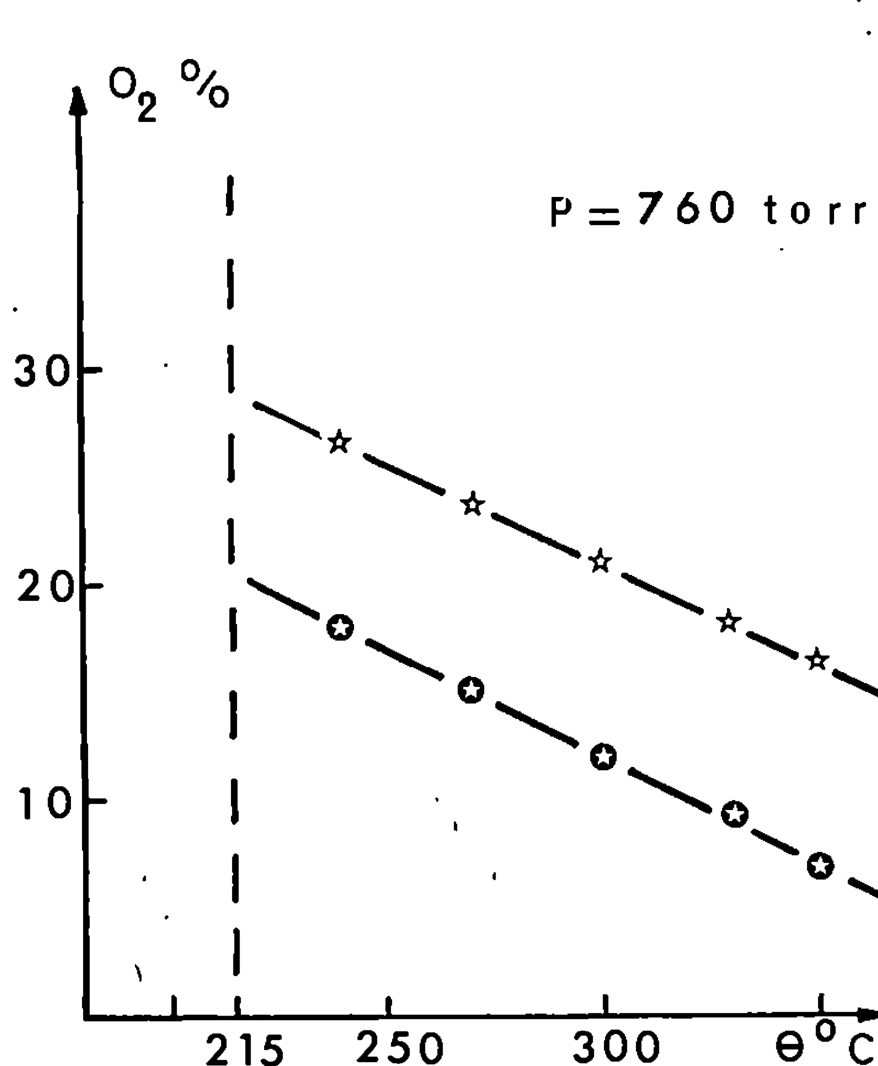


Fig. 3.

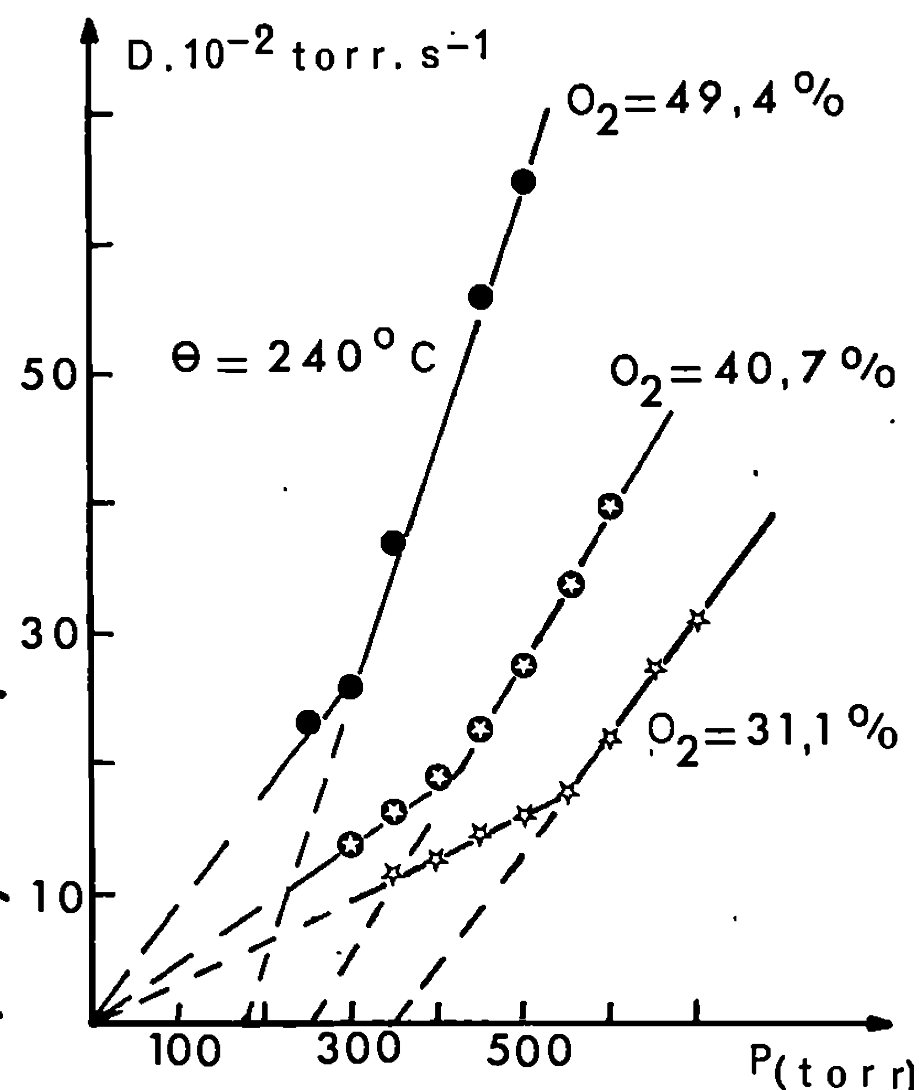


Fig. 4.

Fig. 3. — Température d'inflammation en fonction du pourcentage en oxygène.

Fig. 4. — Variation de D (vitesse de disparition de l'oxygène) durant la combustion du sodium en fonction de la pression totale.

molécules Na_2 resteront donc présentes en quantités importantes et pourront ainsi émettre un spectre visible dont il est bien connu que les bandes se situent dans le bleu vert ([3]).

On connaît d'autre part le rôle limitatif que l'on peut attribuer à la diffusion dans ces phénomènes et il n'est pas exclu que pour des valeurs de P telles que

$$P < P_s,$$

la quantité importante d'oxyde formé au cours du délai constitue un obstacle à l'évaporation du métal et à la diffusion de l'oxygène. Cette diminution de la vitesse observée ici pour le sodium pourrait être rapprochée des résultats trouvés pour l'aluminium par Long et Sebald ([4]) et dont

l'étude en fonction de la pression a montré que l'alumine qui s'accumule à la surface du métal limite son taux d'évaporation ainsi que le flux d'oxygène arrivant au contact du métal. Dans tous les cas, la pression minimale inférieure P_i peut être considérée comme la pression limite en dessous de laquelle l'énergie fournie par la réaction initiale d'oxydation est facilement éliminée par les phénomènes de conduction (four + gaz) et ceci d'autant plus que la vitesse d'oxydation est lente et n'est pas suffisante pour provoquer l'inflammation.

En ce qui concerne les résidus obtenus à l'issue des deux régimes de combustion on a remarqué qu'ils sont de consistance très différente; ceux obtenus à des pressions inférieures à P_s (combustion bleue) sont de couleur jaune et très durs, par contre ceux obtenus pour des pressions supérieures à P_s sont arborescents (forme en chou-fleur) et le dépôt de fumées extrêmement dense est caustique et formé de particules fines.

Nous avons effectué une analyse aux rayons X de ces résidus et mis en évidence que, dans les deux domaines, nous avions formation des deux oxydes, le monoxyde Na_2O et le peroxyde Na_2O_2. Le monoxyde cristallisé apparaît suivant la norme ASTM 3-1074 (distances 1,95, 2,76 et 3,19 Å) alors que le peroxyde apparaît sous trois formes : norme ASTM 16-270 (1,90, 2,10 et 3,09 Å); norme 9-75 (1,79, 1,81, 2,03, 2,31 et 2,55 Å) et le Q Na_2O_2 norme ASTM 15-67 (1,896 et 2,044 Å).

(*) Séance du 5 octobre 1970.

(1) J. C. MALET et R. DELBOURGO, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1387.

(2) A. BENTON et T. H. INATOMI, *J. Chem. Phys.*, 20, n° 12, 1952, p. 1946-1948.

(3) A. G. GAYDON et R. W. B. PEARSE, *The identification of molecular spectra*, Chapman et Hall, 2e éd., p. 187.

(4) C. H. LONG et H. SEBALD, *The burning rate of* Al *and* Mg *wire in pure oxygen and oxygen water vapor atmospheres at high pressure*, Western States « Combustion Institute », april 1968, preprint 68-8.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur la Chimie
de la Combustion et des Hautes Températures,
45-Orléans-la-Source, Loiret.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure et stabilité en solution aqueuse des complexes cuivriques du pyridyl-3-méthanol formés en milieu acide.* Note (*) de

M. **Christian Petitfaux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur a déterminé à l'aide de méthodes polarographique, spectrophotométrique et potentiométrique les constantes de stabilité des complexes $[Cu(P_3—CH_2OH)]^{2+}$ et $[Cu(P_3—CH_2OH)_2]^{2+}$ formés en milieu acide dans les solutions cuivriques de pyridyl-3-méthanol ($P_3—CH_2OH$). Les valeurs obtenues à 20°C et en milieu $NaNO_3$ 0,5 M sont $\log \beta_1 = 2,5$ et $\log \beta_2 = 4,4$. L'étude polarographique qui montre une réduction en deux étapes monoélectroniques permet de calculer accessoirement la constante de formation du complexe cuivreux $[Cu(P_3—CH_2OH)_2]^+$. La valeur moyenne obtenue est $\log \beta_2 = 7,15$.

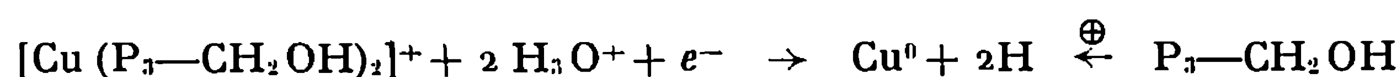
L'apparition d'un précipité d'hydroxyde cuivrique dès que l'on ajoute de la soude à une solution contenant deux molécules de pyridyl-3-méthanol ($P_3—CH_2OH$) pour un ion métallique indique qu'il n'existe probablement pas de complexe dont la formation s'accompagne de l'ionisation de la fonction alcool comme nous l'avions précédemment trouvé pour les complexes cuivriques du pyridyl-2-méthanol ([1]). Seule l'introduction d'un très large excès de complexant permet d'augmenter la valeur du pH de début de précipitation en favorisant la formation de complexes hydroxylés solubles que nous nous proposons d'étudier prochainement. Nous nous limitons ici aux complexes formés en milieu acide.

La réduction polarographique de ces complexes s'effectue en deux étapes monoélectroniques et de manière réversible. La variation des potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ lorsque le pH ou la concentration en complexant est la seule variable permet, comme l'ont montré Souchay et Faucherre ([2]), de préciser la structure des complexes cuivrique et cuivreux ainsi mis en évidence. Lorsque le pH varie, $(E_{1/2})_{II}$ qui correspond à la réduction du complexe cuivrique en complexe cuivreux, reste sensiblement égal à + 0,067 à 0,005 V près car la vague anodique correspondant à l'oxydation du mercure rend la détermination de ces potentiels de demi-vague peu précise. Le potentiel $(E_{1/2})_I$ qui correspond à la réduction du complexe cuivreux est plus facile à déterminer : il décroît lorsque le pH croît (*voir* figure). La détermination préliminaire de la constante d'acidité de l'azote hétérocyclique ($pK_a = 5,10$ à 20°C et en milieu $NaNO_3$ 0,5 M) permet de tracer la droite corrigée $(E_{1/2})_I = f(p(K_a + |H_3O^+|))$ pour tenir compte de l'équilibre



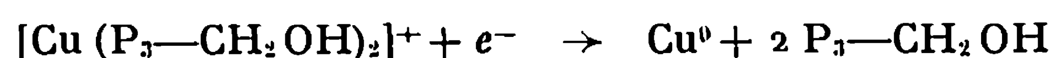
$$H \overset{\oplus}{\leftarrow} P_3—CH_2OH \rightleftharpoons H_3O^+ + P_3—CH_2OH.$$

La pente de — 0,114 V ainsi obtenue implique l'équation de réduction



$$[Cu(P_3—CH_2OH)_2]^+ + 2\,H_3O^+ + e^- \rightarrow Cu^0 + 2H \overset{\oplus}{\leftarrow} P_3—CH_2OH$$

qui devient



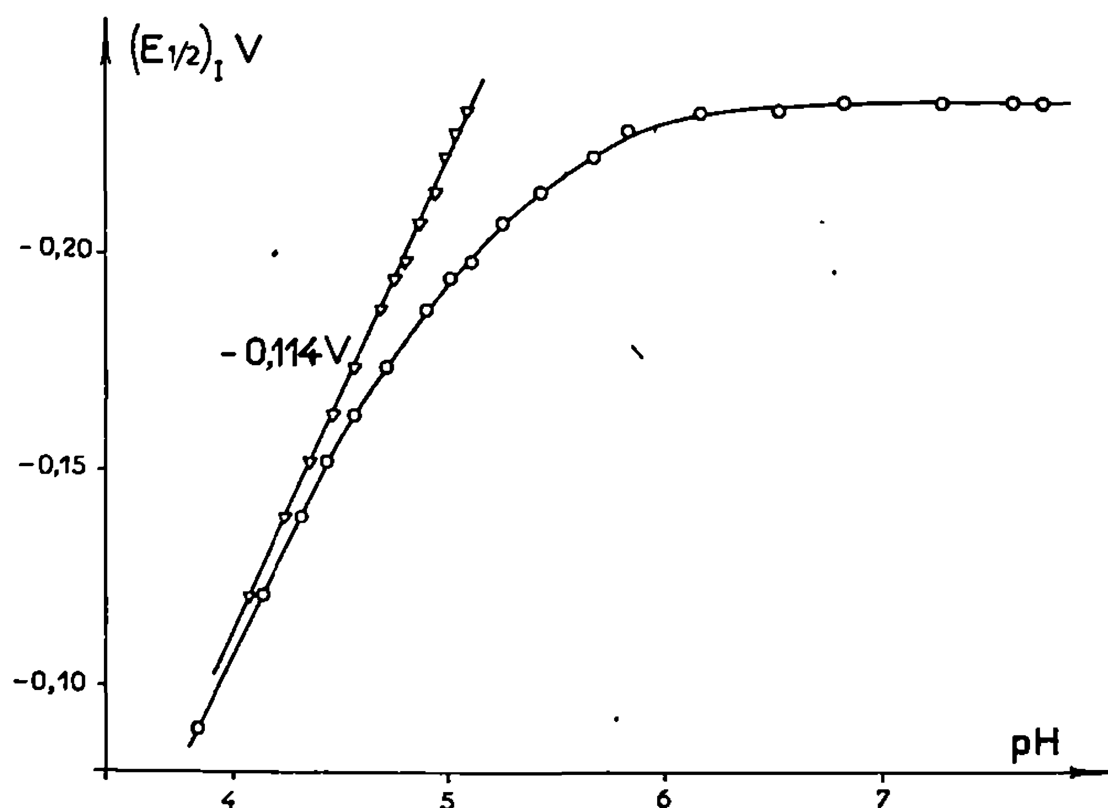
$$[Cu(P_3—CH_2OH)_2]^+ + e^- \rightarrow Cu^0 + 2\,P_3—CH_2OH$$

pour les pH supérieurs à 6 où le complexant libre est totalement sous la forme neutre $P_3—CH_2OH$. La formule du complexe cuivrique doit alors s'écrire $[Cu(P_3—CH_2OH)_2]^{2+}$ pour satisfaire l'équation de réduction



$$[Cu(P_3—CH_2OH)_2]^{2+} + e^- \rightarrow [Cu(P_3—CH_2OH)_2]^+.$$

Le déplacement des potentiels de demi-vague $(E_{1/2})_{II}$ et $(E_{1/2})_I$, lorsque la concentration en complexant varie, confirme le rapport cuivre/$P_3—CH_2OH$ égal à 1/2 attribué à ces deux complexes. Le calcul de leurs constantes de formation nécessite de connaître les potentiels $(E'_{1/2})_{II}$ et $(E'_{1/2})_I$ de réduction des ions cuivrique et cuivreux simples qui ne sont pas directement mesurables, car les ions Cu^{2+} seuls sont réduits en une seule étape



biélectronique. Nous avons choisi pour $(E'_{1/2})_{II}$ une valeur de — 0,091 V qui est le potentiel redox du couple Cu^{2+}/Cu^+ par rapport à l'électrode au calomel saturé et pour une température de 20°C. $(E'_{1/2})_I$ a été obtenu à partir des potentiels de réduction des ions tétrammines cuivre (II) en choisissant pour leur constante de formation $\log \beta_4 = 12,71$ [3]. En effet, ces ions étant réduits en deux étapes, la variation du potentiel $(E_{1/2})_{II}$ de la première vague en fonction de la concentration en complexant NH_3 permet de calculer dans nos conditions expérimentales, la constante de formation β_2 du complexe diammine cuivre (I). Nous avons obtenu $\log\beta_2 = 10,19$, valeur qui permet d'accéder à $(E'_{1/2})_I$ en utilisant les potentiels $(E_{1/2})_I$ de la seconde vague. Nos mesures donnent finalement $(E'_{1/2})_I = + 0,089$ V. Les constantes de formation des complexes cuivrique et cuivreux précédemment mis en évidence sont alors :

$$\log\beta_2 = 4,45 \pm 0,10 \quad \text{pour } [Cu(P_3—CH_2OH)_2]^{2+}$$

et

$$\log\beta_2 = 7,15 \pm 0,10 \quad \text{pour } [Cu(P_3—CH_2OH)_2]^{+}.$$

La méthode spectrophotométrique de Yatsimirskii et Budarin [4] permet de vérifier la valeur de β_2 attribuée au complexe cuivrique et de

calculer la constante de formation β_1 du complexe $[Cu(P_3-CH_2OH)_2]^+$. Nous avons préalablement vérifié que ces deux complexes n'étaient pas condensés en ion métallique à la concentration de nos mesures spectrophotométriques : le titrage d'une solution de nitrate cuivrique 0,208 M par P_3-CH_2OH dans l'eutectique KNO_3-glace n'entraîne aucune variation de l'abaissement cryoscopique qui reste égal à — 0,43°C; donc chaque ion cuivrique simple donne bien un ion complexe non condensé. Dans ces conditions, les mesures spectrophotométriques réalisées à 800, 760 et 720 mμ, permettent de déterminer à 20°C et en milieu $NaNO_3$ 0,5 M les constantes de formation : $\log \beta_1 = 2{,}52 \pm 0{,}02$ et $\log \beta_2 = 4{,}39 \pm 0{,}05$. Des essais de calculs pour évaluer β_3 et β_4 n'ont pas été concluants car la présence de complexes de rapport inférieur à 1/2 n'est possible que pour des pH supérieurs à 5 où la formation des complexes hydroxylés n'est plus négligeable.

La présence de cet autre type de complexes explique également que le nombre de formation $\bar{n}$ calculé à partir des pH mesurés lorsqu'on neutralise des solutions cuivriques de pyridyl-3-méthanol ne tende pas vers une valeur limite bien définie. La courbe de formation obtenue, qui montre seulement que $\bar{n}$ peut être supérieur à 2, est délicate à exploiter. Si on admet l'existence de complexes 1/3 et 1/4 comme l'ont fait Sun et Brewer ([5]), le calcul du facteur de répartition en utilisant la pente de la courbe à $\bar{n} = 2$ permet d'arriver à $\log \beta_1 = 2{,}49$, $\log \beta_2 = 4{,}37$, $\log \beta_3 = 5{,}79$ et $\log \beta_4 = 6{,}80$. Les valeurs de β_1 et β_2 voisines de celles déterminées par polarographie et spectrophotométrie sont certainement plus correctes que celles de β_3 et β_4 qui supposent que la courbe théorique de formation soit parfaitement symétrique. Nous nous proposons de revenir ultérieurement sur les valeurs de β_3 et β_4 lorsque nous connaîtrons les constantes de formation des complexes hydroxylés qui se forment dans la même zone de pH.

(*) Séance du 19 octobre 1970.

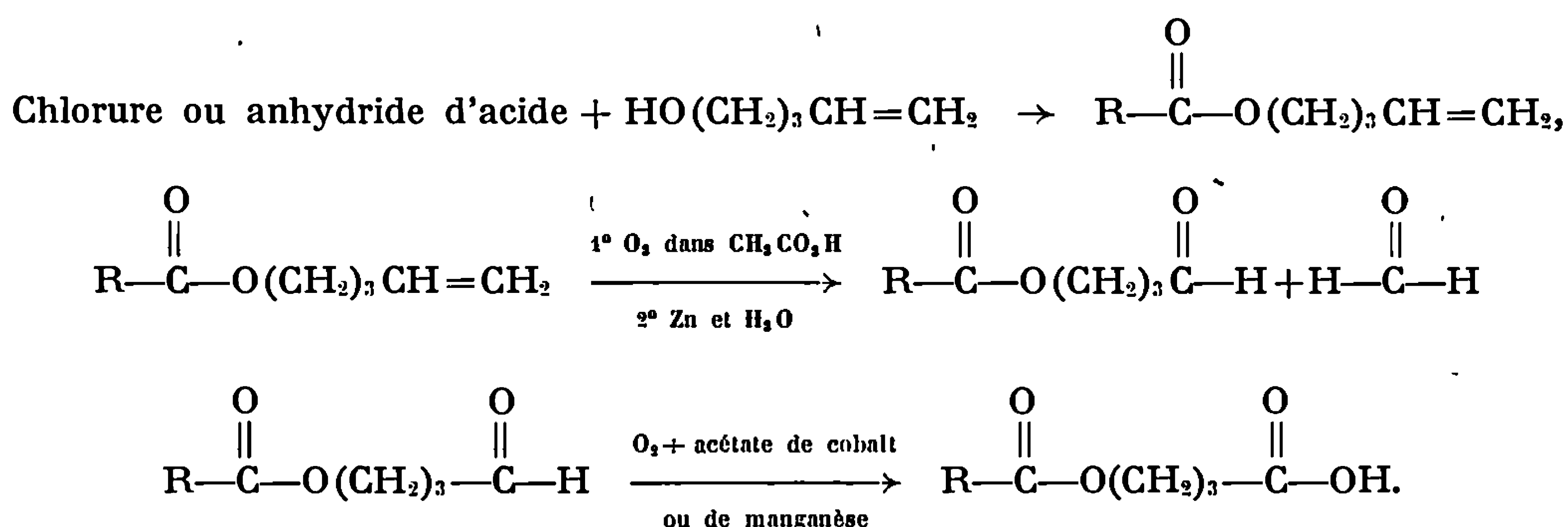
([1]) C. Petitfaux, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 465.
([2]) P. Souchay et J. Faucherre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 529.
([3]) J. Bjerrum, *Metal ammine formation in aqueous solution*, P. Haase and Son, Copenhague, 1957, p. 127.
([4]) K. Yatsimirskii et L. Budarin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 7, 1962, p. 560.
([5]) M. Sun et D. Brewer, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 2729.

(Laboratoire de Chimie minérale II, Faculté des Sciences, Moulin de la Housse, 51-Reims, Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés γ-acylés du butyraldéhyde et de l'acide butanoïque :* $R{-}O(CH_2)_3{-}C(=O){-}R'$, $R' = -OH, H$. Note (*) de M. Henri Zamarlik, présentée par M. Georges Champetier.

Les esters du 4-hydroxybutyraldéhyde sont préparés par ozonolyse des esters du pentène-4-ol 1. L'oxygène en présence de catalyseur transforme les aldéhydes en acides correspondants de façon simple.

Ce travail s'insère dans le cadre de l'étude de la synthèse des dérivés de l'acide $R{-}O(CH_2)_3CO_2H$ selon la méthode déjà signalée [1] pour l'acide γ-acétoxybutanoïque. Cette voie s'est révélée intéressante et permet d'obtenir avec des rendements de 60 à 80 % à chaque étape, les acides butanoïques substitués en γ par un groupement alcoxyle, chloracyle ou arylacyle. Les différentes étapes se résument ainsi à partir du pentène-4-ol 1 :


$$\text{Chlorure ou anhydride d'acide} + HO(CH_2)_3CH{=}CH_2 \rightarrow R{-}C(=O){-}O(CH_2)_3CH{=}CH_2,$$

$$R{-}C(=O){-}O(CH_2)_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[2^\circ\ Zn\ et\ H_2O]{1^\circ\ O_3\ dans\ CH_3CO_2H} R{-}C(=O){-}O(CH_2)_3C(=O){-}H + H{-}C(=O){-}H$$

$$R{-}C(=O){-}O(CH_2)_3{-}C(=O){-}H \xrightarrow[\text{ou de manganèse}]{O_2 + \text{acétate de cobalt}} R{-}C(=O){-}O(CH_2)_3{-}C(=O){-}OH.$$

Les esters difficilement accessibles par estérification directe de l'aldéhyde γ-hydroxybutyrique ou de l'acide correspondant se préparent alors simplement.

Les caractéristiques des nouveaux esters du pentène-4-ol 1, tous liquides à température ordinaire, sont consignées dans le tableau ci-après. Ces derniers se préparent à partir du chlorure d'acide ou de l'alcool d'abord à froid, puis en chauffant légèrement dans le benzène ou dans la pyridine. Si l'anhydride d'acide est utilisé, un chauffage à reflux est utile. Avec l'acide vinylacétique et l'alcool, nous avons utilisé comme catalyseur une résine I. R. 120 (H^+) au cours d'une distillation azéotropique avec du benzène.

L'ozonolyse des esters du pentène-4-ol 1 (0,1 à 0,2 mole) dans l'acide acétique réussit en faisant passer un léger excès d'ozone (10 %) en particulier pour les benzoates et les phénoxyacétates substitués ou non. La solution versée dans l'éther est traitée avec précaution par de la poudre

TABLEAU.

Nom de l'acide R (Caractères italiques)

Ester. Indice n (°C) É (mm).	Rdt %.	C ou A.	Aldéhyde. Indice n (°C) É (mm).	Rdt %.	S. C. D.	Acide. Indice n (°C) É (mm).	Rdt %.	S. B. T. U. (°C).
			Éthanoïque :					
22–1,418 755–149	70	A	14–1,4260	70	–	14–1,4375 0,2–105–106	90	159–60
			Propanoïque :					
12–59–61	70	A	24–1,4260 15–98–99	70*	–	22–1,4360 0,01–0,05 –94–96	80	146*
			Butanoïque :					
23–1,428 12–76–75	60	A*	22–1,4280 18–106–108	65*	D 68	22–1,4368 0,01–101	80	148*
			Pentanoïque :					
24–1,426 18–90–91	70	C*	23–1,4310 15,5–127	70*	–	22–1,4380 0,01–110	80	140*
			Hexanoïque :					
23–1,430 13–102–103	60	C*	24–1,4340 13–120–121	70*	–	22–1,4405 0,05–120–121	70	138–139*
			Heptanoïque :					
24–1,432 12–115–116	66	C*	27–1,4370 12–138–142	60*	D 73	24–1,4415 0,01–120–121	60	169*
			Octanoïque :					
20–1,435 16–120	60	A*	22–1,6360 0,01–77	60*	D 56	23–1,4415 0,01–115	50	123*
			Nonanoïque :					
24–1,437 13–139–141	70	C*	24–1,440 18–156–159	60*	–	21–1,4458 0,01–135	60	140*
			Isobutanoïque :					
21–1;422 11–63–64	80	C*	27–1,4245 25–102–103	70*	–	27–1,4315 0,1–120–121	80	143*
			Isovalérique :					
27–1,4220 12–79–83	70	C*	27–1,427 12–110–113	50	–	20–1,437 0,12–132–133	90	152*
			Vinylacétique :					
27–1,437 12–71	50	I. R. 120 H*	–	–	–	–	–	–
			Phénylacétique :					
20–1,500 1–140–144	50	C*	23–1,5062 0,01–110–111	30	D 91	–	–	–

Ester.			Aldéhyde.			Acide.		
Indice n (°C) É (mm).	Rdt %.	C ou A.	Indice n (°C) É (mm).	Rdt %.	S. C. D.	Indice n (°C) É (mm).	Rdt %.	S. B. T. U. (°C).
			Chloroacétique :					
20–1,450 13–89–90	70	C*	23–1,5062 17–135	50*	SC 125	–	–	171*
			Dichloroacétique :					
23–1,4570 15–98–99	70	C*	–	–	Non pur	–	–	Non pur
			Trichloroacétique :					
23–1,4647 14–104–105	90	C	–	–	Non pur	–	–	–
			2-chloropropanoïque :					
24–1,4428 14–88–89	70	C*	23–1,4470 15–129	70*	SC 96	21–1,4523 0,01–114–115	–	–
			Benzoïque :					
22–1,5040 15–137–138	80	C*	27–1,515 14–168	60*	D 106	0,01–143	70	148
			Triméthoxy-3.4.5 benzoïque :					
20–1,524 0,05–137	50	C*	Solide PF 68 0,01–160–164	40*	SC 133	–	–	–
			Parachlorophénoxyacétique :					
20–1,5175 14–185–186	60	C*	24–1,5240 0,05–0,03 158–160	50*	SC 118	–	–	–
			Parabutoxyphénoxyacétique;					
20–1,5005 0,05–148	60	C*	44–1,4490 0,05–179	50*	SC 88	–	–	–
			Triméthylacétique :					
24–1,4185	60	C*	20–1,430 15–105	60*	SC 113	–	–	–

Explication du tableau : Au milieu est inscrit le nom de l'acide qui estérifie le pentène-4-ol 1; dans la colonne 1, l'indice de réfraction ($t°$; indice), le point d'ébullition (É mm) et le mode de préparation avec le chlorure d'acide (C) ou l'anhydride (A); dans la deuxième se trouvent les caractéristiques (n°C-indice) et le point de fusion de la semi-carbazone (SC) ou de la 2.4-dinitrophénylhydrazone (D); dans la troisième colonne, les caractéristiques de l'acide et le point de fusion du sel de S-benzylisothiouronium (S. B. T. U.). Les composés marqués d'un astérisque sont nouveaux à notre connaissance.

de zinc et de l'eau à 0°C. Les aldéhydes sont stables et se laissent distiller sans décomposition, sauf pour le paraphénoxyacétate qui se décompose en partie pour donner l'acide parabutoxyphénoxyacétique. Après ozonolyse, si R=$CHCl_2$—CO— ou CCl_3—CO—, nous obtenons plusieurs produits non encore identifiés.

Pour atteindre l'acide, il suffit de faire barboter l'oxygène finement divisé dans l'aldéhyde de départ en présence d'acétate de cobalt, à froid, puis pendant 48 h à 60°C. L'acide est alors distillé directement après avoir filtré le catalyseur. L'oxydation par cette méthode catalytique conduit aux acides qui sont facilement isolés si R est un groupement aliphatique; s'il s'agit d'un ester d'acide aromatique, la distillation entraîne une certaine décomposition.

La pureté des aldéhydes a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse. Les acides ont été dosés par alcalimétrie.

Nous avons ainsi généralisé une méthode simple dont les différents stades correspondent à la préparation des esters du pentène-4-ol 1 et des esters du γ-hydroxybutyraldéhyde, pour atteindre les acides butanoïques estérifiés en position γ dont la plupart à notre connaissance n'ont pas encore été préparés. Nous en poursuivons l'application à d'autres acides aliphatiques et sulfoniques.

(*) Séance du 19 octobre 1970.

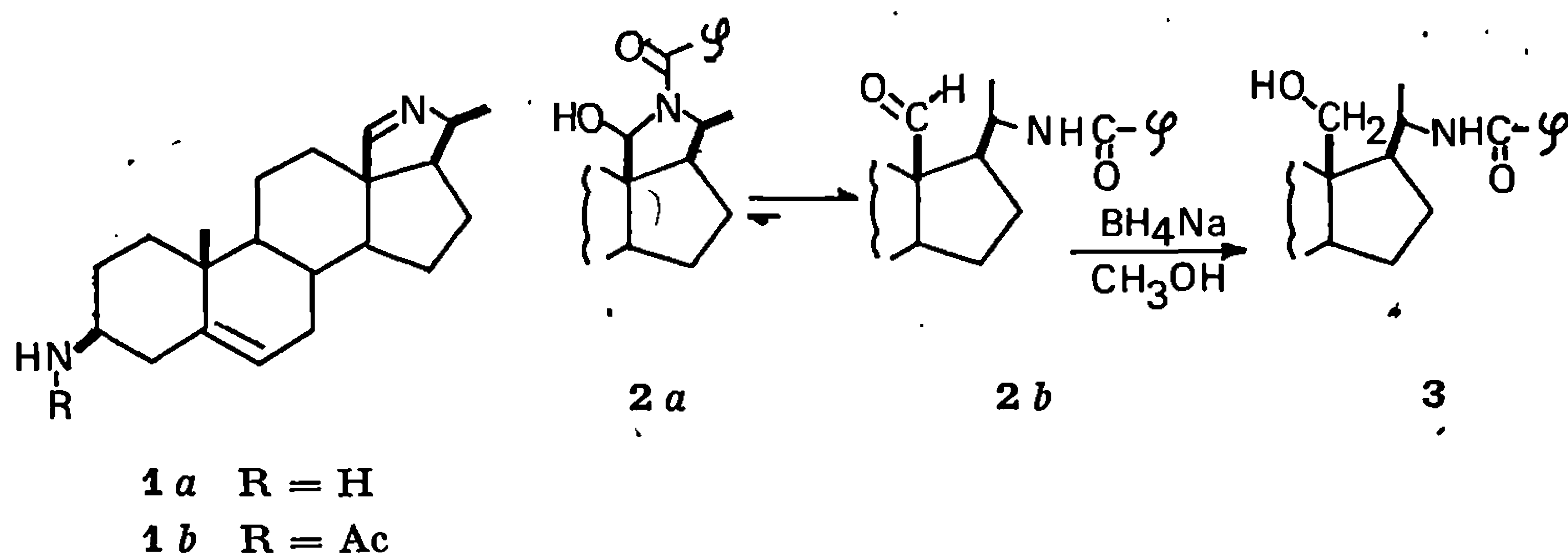
(1) H. Zamarlik, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1403.

(*Faculté des Sciences d'Orléans,*
Laboratoire de Chimie IV,
45-*Orléans, Loiret.*)

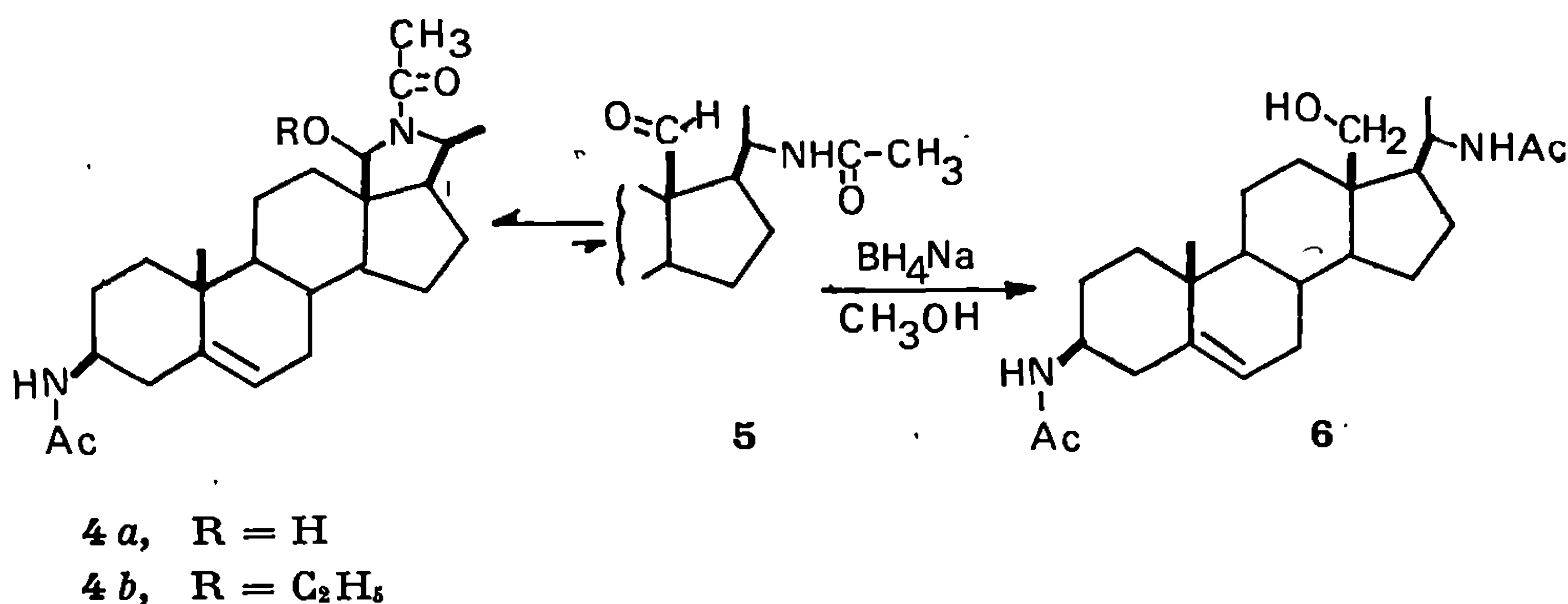
CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* [1]. *Réactivité de Δ^1-pyrrolines dérivées d'un alcaloïde stéroïdique, la conkurchine, et d'un alcaloïde pipéridique, la prosopinine.* Note (*) de MM. **Qui Khuong-Huu, Claude Monneret, Jacques Einhorn, Georges Ratle, Xavier Monseur** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'acylation des Δ^1-pyrrolines décrites conduit à des amides existant sous les deux formes tautomères : aldéhyde-amide et carbinol-amide. La réduction du mélange des deux formes tautomères par $LiAlH_4$ conduit à une amine cyclique à partir du carbinol-amide. Les borohydrures alcalins, en solution méthanolique, réduisent l'aldéhyde amide en dérivés comportant une fonction alcool primaire et une fonction amide.

La structure 1 *a* de l'irehline [2] identifiée à la conkurchine [3] avait été établie par une réaction d'ouverture du cycle pyrrolinique par benzoylation de 1 *b* conduisant à un aldéhyde amide 2 *b*. La fonction aldéhyde de 2 *b*, réduite en solution méthanolique par BH_4Na, donne l'alcool primaire-amide 3, transformé ultérieurement en holarrhimine, diamino-3β, 20α hydroxy-18 prégnène-5



1 *a* R = H
1 *b* R = Ac

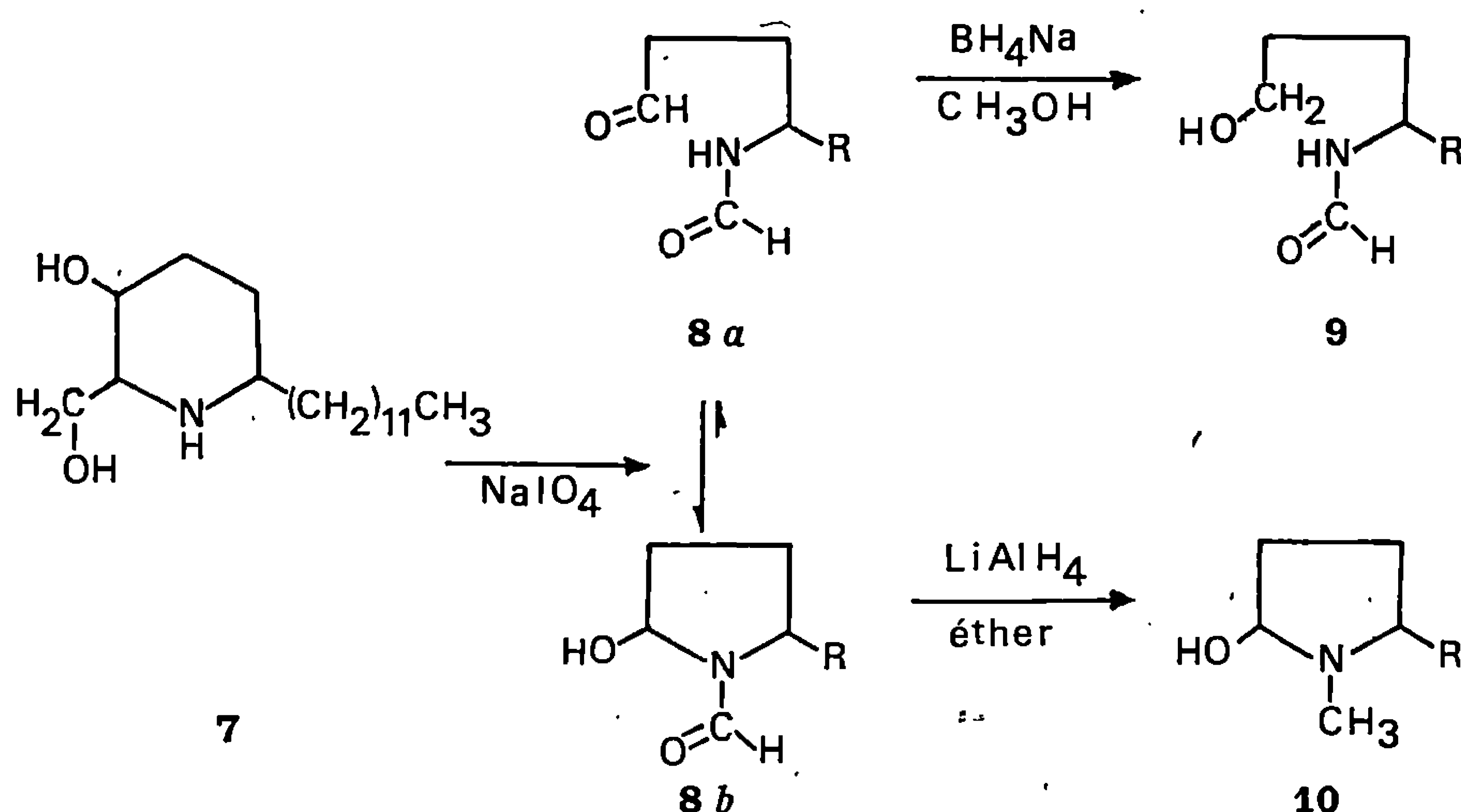


4 *a*, R = H
4 *b*, R = C_2H_5

Il a été démontré, d'autre part [3], que les « hydrate et alcoolate » de diacétylconkurchine décrits par Bertho [4] avaient les structures cycli-

ques 4*a* et 4*b*. L'acylation des Δ^1-pyrrolines conduit donc à deux types d'amides : une forme ouverte aldéhyde-amide et une forme fermée carbinol-amide.

Cette réaction a été étudiée sur la conkurchine et sur un dérivé de la prosopinine, alcaloïde pipéridique [(5), (6)]. L'oxydation periodique de la desoxoprosopinine 7 conduit à la pyrrolidine 8*b*, $C_{17}H_{33}O_2N$, huileux, $[\alpha]_D - 6^o$ ($CHCl_3$), existant en réalité sous les deux formes tautomères 8*a* et 8*b*.



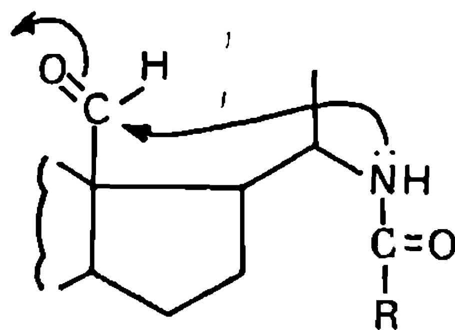
Bien que la spectrométrie infrarouge ou de R. M. N. ne permette pas de mettre en évidence la présence d'une fonction aldéhyde dans 8, la réduction de ce dérivé par BH_4Na, dans le méthanol, conduit à 9, $C_{17}H_{35}O_2N$, F 86°, $[\alpha]_D - 0^o \pm 2^o$, *spectre de RMN*, $-CH_2OR$, τ 6,36, N—CHO, τ 1,85, possédant une fonction alcool primaire et un groupe formamide, par l'intermédiaire de 8*a*. Par ailleurs, la réduction de 8, par $LiAlH_4$ dans l'éther, conduit à la carbinolamine 10, $C_{17}H_{35}ON$, *spectre de RMN*, $N-CH_3$, τ 7,71.

Ces réactions démontrent l'existence des deux formes tautomères 8*a* et 8*b* avec un équilibre nettement en faveur de la forme fermée 8*b*. Le borohydrure alcalin ne réduisant que le groupe aldéhydique de 8*a*, cet équilibre est déplacé au cours de la réaction pour donner comme seul produit la forme ouverte 9.

Les deux formes tautomères 4*a* et 5 ont été mises en évidence dans l'hydrate de diacétylconkurchine. Alors que dans le dérivé de benzoylation 2, la forme ouverte aldéhyde-amide est caractérisée en spectrométrie infrarouge et de RMN, les mêmes méthodes permettent de conclure à la prédominance presque totale de la forme fermée 4*a* dans le dérivé d'acétylation. Cependant, la réduction de l'hydrate de diacétylconkurchine, en solution méthanolique, par BH_4Na, conduit à la N, N'-diacétylholarrhi-

mine 6, $C_{25}H_{40}O_3N_2$, F 262-265°, $[\alpha]_D - 14°$ (EtOH), par l'intermédiaire de la forme ouverte 5.

En conclusion, les dérivés d'acylation des Δ^1-pyrrolines étudiées existent sous deux formes tautomères, ouverte aldéhyde-amide et fermée carbinol-amide. La forme ouverte est plus abondante dans les dérivés de benzoylation que dans les dérivés d'acétylation. Ceci s'explique par le fait que le méthyle de l'acétamide, par son effet électrodonneur, est moins défavorable à la réactivité du doublet de l'azote que ne l'est le phényle du benzamide



R = CH_3 ou C_6H_5

(*) Séance du 19 octobre 1970.

(1) *Alcaloïdes stéroïdiques*, CXI : P. Longevialle, J. Einhorn, J.-P. Alazard, L. Diatta, P. Milliet, C. Monneret, Q. Khuong-Huu et X. Lusinchi, *Organic Mass Spectrometry* (sous presse).

(2) M.-M. Janot, M. Truong-Ho, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1977.

(3) M.-M. Janot, F.-X. Jarreau, M. Truong-Ho, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1555.

(4) A. Bertho, *Liebigs Ann.*, 555, 1944, p. 214.

(5) G. Ratle, X. Monseur, B. C. Das, J. Yassi, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2945.

(6) G. Ratle, *Doctorat ès sciences*, Orsay, 18 février 1970.

(*Groupe des Laboratoires du Centre National de la Recherche Scientifique, Institut de Chimie des Substances naturelles, 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude structurale des trichloro-2.2.4 et trichloro-2.4.6 cyclohexanones.* Note (*) de Mlle FLORENCE LOUSTALOT, MM. FRANCK MÉTRAS, SIMON GROMB et JEAN PÉTRISSANS, transmise par M. Henri Normant.

Les trichloro-2.2.4 (*eq. ax. eq.*) et 2.4.6 (*eq. ax. eq.*) cyclohexanones ont été synthétisées simultanément. La détermination de leur structure montre que ces deux composés constituent des modèles bloqués homogènes pour l'analyse conformationnelle des halogéno-4 cyclohexanones. La rigidité du cycle cyclohexanique peut être justifiée par l'existence d'interactions syn-diaxiales.

Les trichloro-2.2.4 (composé I) et 2.4.6 (composé II) cyclohexanones (configurations C_4 et C_5 du tableau III) ont été préparées de la même manière que les dichloro-2.2 tertiobutyl-4 et *cis-cis* dichloro-2.6 tertiobutyl-4 cyclohexanones [1]. L'action du chlorure de sulfuryle sur la chloro-4 cyclohexanone dissoute dans un mélange dioxanne-chlorure de méthylène conduit au mélange des deux composés dont la séparation est effectuée par distillation sous pression réduite et cristallisations dans le mélange éther-éther de pétrole. L'analyse élémentaire (C, H, Cl) de (I) et (II) correspond bien à la formule $C_6H_7Cl_3O$.

ÉTUDE STRUCTURALE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE ET L'ULTRAVIOLET. — Les études effectuées sur les cyclohexanones halogénées [(2) à (6)] montrent qu'il est possible, grâce à des règles d'additivité, de préciser l'orientation spatiale des liaisons C_2—Cl placées en α du groupement C=O à partir de la position des bandes ν(C=O) et $n \rightarrow \pi^*$. En revanche, il apparaît que le vibrateur ou le chromophore C=O est peu sensible à la présence d'un atome d'halogène placé en position 4 [12].

Par ailleurs, des études effectuées sur les cyclohexanones α-halogénées [(7), (8)], il ressort que les vibrations $\delta(CH_2)$ des groupements méthylène voisins de la fonction cétonique se situent vers 1420 cm^{-1}. L'analyse de cette région spectrale permet donc de différencier une cétone α-halogénée possédant encore un groupe CH_2 en α du groupement carbonyle d'une cétone substituée en α et α'.

L'utilisation de ces différentes données (*cf.* tableaux I et II) conduit à admettre que les composés (I) et (II) ont respectivement les configurations C_1 et C_3. L'étude du vibrateur ou du chromophore C=O ne permet pas cependant de préciser l'orientation de la liaison $C_{(4)}X$.

ÉTUDE STRUCTURALE PAR SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — Les signaux de RMN directement exploitables (tableau III) peuvent être interprétés en première approximation au moyen d'une analyse au premier ordre, comme le laisse prévoir la symétrie, la multiplicité et les intensités relatives des raies de chaque signal. En effet, si l'atome d'hydrogène du groupe CHCl est en position équatoriale, il ressent les pro-

TABLEAU I.
Spectroscopie dans l'ultraviolet.

Composés (solv. $CHCl_3$)	λ(C=O) observée (en mμ)	λ(C=O) prévue en fonction de l'orientation des liaisons $C_\alpha Cl$ *	Identification
Chloro-4 cyclohexanone	288 (ε = 18)	Si ax + ax λ = 288 + (2×14) = 316	Comp. I (C1 ou C2)
Composé I F = 58°C	298 (ε = 45)	Si ax + eq λ = 288 + (14-6) = 296	
Composé II F = 136°C	278 (ε = 16)	Si eq + eq λ = 288 − (2×6) = 276	Comp. II (C3)

TABLEAU II.
Spectroscopie dans l'infrarouge.

Composés (solv. CCl_4)	νC=O(cm⁻¹) observée	région 1400-1500	ν(C=O) prévue en fonction de l'orientation des liaisons $C_\alpha Cl$ *	Identification
Chloro-4 cyclohexanone	1723 (ε = 526)		Si ax + ax ν = 1723 + (2 × 9) = 1741	Comp.I C1
Composé I	1751 (ε = 560)	1 bande à 1423	Si ax + eq ν = 1723 + (9 + 19) = 1751	
Composé II	1754** (ε = 450) 1795 (ε = 86)	pas de bande vers 1420	Si eq + eq ν = 1723 + (2 × 19) = 1761	Comp.II C3

(*) Fréquences et longueurs d'onde calculées à l'aide des données expérimentales relatives aux *cis* et *trans* chloro-2 tertiobutyl-4 cyclohexanones [(1), (3)].

(**) De même que dans le cas de la *cis* dichloro-2.6 cyclohexanone (6), il est vraisemblable que ce dédoublement est dû à une résonance de Fermi.

TABLEAU III.
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

tons méthyléniques voisins de manière sensiblement équivalente ($J_{ee} \approx J_{ea}$) : on attend donc un triplet ou un pentuplet [13] avec une constante de couplage faible [9]; s'il occupe une position axiale, il ressent les protons méthyléniques voisins de façon très différente ($J_{ae} \neq J_{aa}$) : on attend donc un doublet de doublet ou triplet de triplet [13] avec une des constantes de couplage de l'ordre de 12 Hz caractéristique d'un couplage J_{aa} [9]. En tenant compte de ces différentes remarques, les portions de spectre vers $\delta = 4\text{-}6.10^{-6}$ permettent d'attribuer aux composés (I) et (II) respectivement les configurations C_4 et C_5 (tableau III).

En conclusion, les résultats de l'analyse structurale effectuée par les trois techniques sont cohérents. Ils nous conduisent d'autre part à formuler les remarques suivantes :

— lors d'une étude conformationnelle [10] des halogéno-4 cyclohexanones, nous avions admis que les paramètres de couplage W du proton du groupe $C_{(4)}$—HX étaient identiques à ceux déterminés pour le proton en 4 des *cis* et *trans* tertiobutyl-2 hydroxy-4 cyclohexanones. Par suite de la présence du groupe OH en position 4, le choix de tels modèles constituait une des approximations de la méthode de dosage. Les trichloro-2.2.4 et 2.4.6 cyclohexanones (I) et (II) que nous venons de décrire constituent de nouveaux modèles plus homogènes. Les paramètres W du proton $C_{(4)}HCl$ de ces composés (30 et 12 Hz) sont en bon accord avec ceux des modèles précédemment utilisés (29 et 12 Hz) et confirment en conséquence les résultats des dosages déjà publiés [10];

— en outre, il est vraisemblable que l'obtention des formes bloquées est essentiellement liée à l'existence d'interactions syn-diaxiales. Pour le composé (I), les interactions répulsives entre dipôles C—Cl favorisent la position équatoriale du chlore du groupe $C_{(4)}HCl$. Par contre, dans le cas du composé (II), les interactions attractives entre les dipôles $C^{\delta+}_{(4)}Cl^{\delta-}$ et $C^{\delta-}_{(\alpha\alpha')}H^{\delta+}$ peuvent justifier l'orientation axiale du dipôle $C_{(4)}$—Cl. Il apparaît en effet que lorsqu'on passe du chlorocyclohexane à la chloro-4 cyclohexanone la proportion de forme axiale varie de 20 % [11] à 64 % [10] et que la structure établie pour le composé (II) est en bon accord avec cette évolution qui va de pair avec l'augmentation de la polarisation δ^+ des atomes d'hydrogène en position axiale placés en β du chlore axial.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) J. Pétrissans, S. Gromb et J. Deschamps, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4381.
(2) N. L. Allinger, J. Allinger, L. A. Freiberg, R. F. Czaja et N. A. Le Bel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5876.
(3) J. Cantacuzène, J. Pétrissans et Dang-Quoc-Quan, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2543.
(4) A. Julg, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 453.
(5) J. Pétrissans, *Thèse*, Bordeaux, 1968.
(6) J. Cantacuzène, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 186.
(7) J. Reisse, J. P. Bervelt, C. Cuvelier, R. Ottinger et Pa. Peters, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 2563.

([8]) J. Pétrissans et J. Deschamps, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 2575.
([9]) W. F. Trager, B. J. Nist et A. C. Huitric, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 2931.
([10]) F. Loustalot, M. Loudet, S. Gromb, F. Métras et J. Pétrissans, *Tetrahedron Letters* (sous presse).
([11]) F. R. Jensen, C. H. Bushweller et B. H. Beck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 344.
([12]) Les bandes $\nu(C=O)$ et $n \rightarrow \pi^*$ de la chloro-4 cyclohexanone situées respectivement à 1723 cm^{-1} (solvant CCl_4) et 288 mμ (solvant $CHCl_3$) sont très voisines de celles relevées dans les spectres infrarouge et ultraviolet de la cyclohexanone : 1718 cm^{-1} et 287 mμ.
([13]) Partie X d'un spectre ABX dans le premier cas et partie X d'un spectre $(AB)_2X$ dans le second cas.

(Laboratoire de Chimie structurale associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Pau, B. P. n° 290, 64-Pau, Pyrénées-Atlantique.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les propriétés magnétooptiques de la liaison* N.B *dans les composés d'addition formés par le triméthylbore avec les amines.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Tuchagues, Jean-Pierre Laurent** et **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie.

Les propriétés magnétooptiques des composés d'addition formés par le triméthylbore avec plusieurs amines primaires, secondaires ou tertiaires ont été déterminées. Contrairement aux observations faites à propos des composés formés par BF_3 ou BCl_3 il apparait que dans le cas de B $(CH_3)_3$ seuls les composés renfermant une amine tertiaire se caractérisent par une dépréciation de pouvoir rotatoire magnétique.

Les composés d'addition des acides de Lewis du bore examinés à ce jour ([1]) présentent une caractéristique commune : le module $\Delta[\rho]_M$, différence entre le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire du composé d'addition et la somme des grandeurs moléculaires caractérisant l'acide et la base isolés, est toujours négatif. Une analyse récente ([2]) a toutefois montré que ce comportement est essentiellement dû aux facteurs secondaires accompagnant la complexation en sorte qu'il n'implique pas que la liaison de coordination — dont le caractère diamagnétique est par ailleurs bien établi — présente une rotation propre négative. En fait le seul cas où cette analyse ne permette pas d'assigner une valeur positive à la rotation propre d'une liaison donneur-accepteur est celui de la liaison $N \rightarrow B$ dans les composés formés par les amines avec BF_3 et BCl_3. Il nous a paru intéressant pour cette raison d'examiner le cas d'autres liaisons donneur-accepteur entre azote et bore et c'est pourquoi nous avons entrepris l'étude des composés formés par le triméthylbore avec diverses amines.

Les principales caractéristiques physiques de ces composés sont consignées dans le tableau. Dans la partie droite, en particulier, nous avons indiqué la valeur expérimentale (*a*) de la rotation moléculaire $[\rho]_M$ puis la valeur calculée (*b*) de celle-ci, obtenue par addition des contributions imputables au triméthylbore (380 μr) et à l'amine ([3]) pris isolément.

Il apparaît immédiatement à l'examen de ces valeurs que seul le composé $(CH_3)_3N.B(CH_3)_3$ présente un module moléculaire expéri-

TABLEAU.

Composé.	É (°C/mmHg).	d_4^t.	n_D^t.	$[\rho]_M$ (μr) expérimental (a).	calculé (b).	$\Delta[\rho]_M$ (a) — (b).
$(CH_3)_3N \rightarrow B(CH_3)_3$	–	–	–	722^{20}(*)	766	— 44
$(CH_3)_2HN \rightarrow B(CH_3)_3$	58/4	$0,7247^{10}$	–	683^{40}(*)	628	+ 55
$CH_3(H)_2N \rightarrow B(CH_3)_3$	61/14	$0,7234^{30}$	$1,4278^{30}$	638^{30}(*)	561	+ 77
$(C_2H_5)_2HN \rightarrow B(CH_3)_3$ ...	46/17	$0,7653^{30}$	$1,4307^{30}$	816^{30}(*)	782	+ 34
$C_2H_5(H_2)N \rightarrow B(CH_3)_3$ ...	39/4	$0,7335^{30}$	$1,4297^{25}$	711^{30}(*)	634	+ 77
$C_5H_5N \rightarrow B(CH_3)_3$	47/4	$0,8533^{55}$	–	1140^{55}(*)	1010	+ 130

(*) Température à laquelle la mesure a été effectuée, en degrés centigrades.

mental inférieur à la valeur calculée. En ce sens, il est donc le seul à s'apparenter aux composés similaires formés par BF_3 et BCl_3. L'incrément $\Delta[\rho]_M$ qui le caractérise (— 44 μr) est cependant beaucoup plus faible en valeur absolue que ceux que nous avions précédemment obtenus :

— 140 μr pour $R_3N.BCl_3$ et — 506 μr pour $R_3N.BF_3$.

Nous noterons, en second lieu, que l'effet observé varie avec le type d'amine envisagé, l'amine tertiaire se distinguant d'ailleurs franchement à cet égard des amines secondaire et primaire.

Le résultat le plus important réside cependant dans le fait que, dans tous les composés examinés ici, la liaison $N \rightarrow B$ peut être créditée d'une rotation propre manifestement positive. En effet on peut, en reprenant les termes de l'analyse déjà mentionnée ([2]), expliciter $\Delta[\rho]_M$ selon

$$\Delta[\rho]_M = -\rho(d_D) + \rho_{D \rightarrow A} + \delta G \pm \Delta\pi,$$

expression dans laquelle les deux premiers termes représentent les facteurs liés au blocage de la paire électronique (d_D) initialement libre sur le donneur et à l'édification de la liaison $D \rightarrow A$. Les deux autres termes rendent compte ici respectivement des modifications subies au moment de la coordination par les liaisons covalentes normales du donneur et de l'accepteur. En retenant pour le terme $\rho(d_D)$ la valeur précédemment proposée ([3]), soit — 86 μr on voit que l'intervention de ce seul facteur serait suffisante pour donner à toutes les liaisons $N \rightarrow B$ examinées dans ce travail un module positif. La prise en compte des deux derniers facteurs ne pourrait que renforcer cette conclusion. On peut en effet considérer que le terme $\Delta\pi$ est nul dans les exemples envisagés ici. Par ailleurs, il est établi que le terme δG est, en pareil cas, généralement négatif ([2]). Il ne nous paraît pas cependant judicieux en l'état actuel des choses de développer plus avant ce mode d'analyse compte tenu, en particulier, de l'imprécision avec laquelle peut être évalué ce terme, δG, par suite du caractère évolutif des liaisons N—C et N—H.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons d'ores et déjà considérer que la liaison N → B ne présente pas systématiquement un comportement singulier du point de vue de l'effet Faraday. On est même sans doute en droit de penser qu'une meilleure connaissance des liaisons N—C et N—H permettrait d'affecter dans tous les cas à cette liaison un module de rotation positif.

Partie expérimentale. — Les composés d'addition du triméthylbore mentionnés ci-dessus ont été obtenus en faisant barboter un mélange d'argon purifié et séché et de triméthylbore fraîchement préparé dans l'amine diluée à 50 % avec de l'hexane et maintenue à une température de l'ordre de — 70°. Pendant toute la durée de l'addition une agitation modérée est maintenue dans le réacteur. Lorsque l'addition est terminée le mélange réactionnel est ramené à la température ambiante. L'hexane et l'excès éventuel d'amine sont alors éliminés par évaporation sous vide partiel. Dans la plupart des cas, vers la fin de cette évaporation le résidu se prend en masse. Le composé d'addition correspondant est alors extrait, soit par distillation fractionnée sous vide partiel, soit par sublimation sous vide partiel [ceci dans le cas de $(CH_3)_3B.N(CH_3)$].

La nature et la pureté des échantillons ainsi obtenus ont été vérifiées dans tous les cas par étude des spectres de RMN. Les constantes physiques mentionnées dans le tableau n'ont pas à notre connaissance été précédemment publiées dans la littérature, la plupart des composés correspondants ayant été décrits seulement à l'état solide ([4]).

Les mesures magnétooptiques ont été réalisées aux températures mentionnées dans le tableau et dans les conditions habituelles ([1]) à l'état liquide à l'exception de $(CH_3)_3B.N(CH_3)_3$ qui a été étudié en solution à 40 % dans l'acétone.

(*) Séance du 28 octobre 1970.

([1]) J.-P. Laurent, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 677.

([2]) F. Gallais, J.-F. Labarre, J.-P. Laurent et Ph. de Loth, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 375.

([3]) F. Gallais, J.-F. Labarre et Ph. de Loth, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 247.

([4]) H. C. Brown, H. Bartholomay, Jr et M. D. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 435; H. C. Brown et G. K. Barbaras, *Ibid.*, 69, 1947, p. 1137; H. C. Brown et M. D. Taylor, *Ibid.*, 69, 1947, p. 1332.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chimisorption simultanée de l'éthylène et de l'oxygène sur le chromite de magnésium.* Note (*) de M. **Bernard Gillot** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Georges Champetier.

La chimisorption simultanée de l'éthylène et de l'oxygène sur du chromite de magnésium, permet de mettre en évidence la formation d'un complexe oxygéné de l'éthylène, stade intermédiaire de l'oxydation catalytique de l'hydrocarbure.

Dans une Note précédente (1), nous avons été conduits à envisager la formation d'un complexe du type $C_3H_7O_2$ au cours de l'adsorption

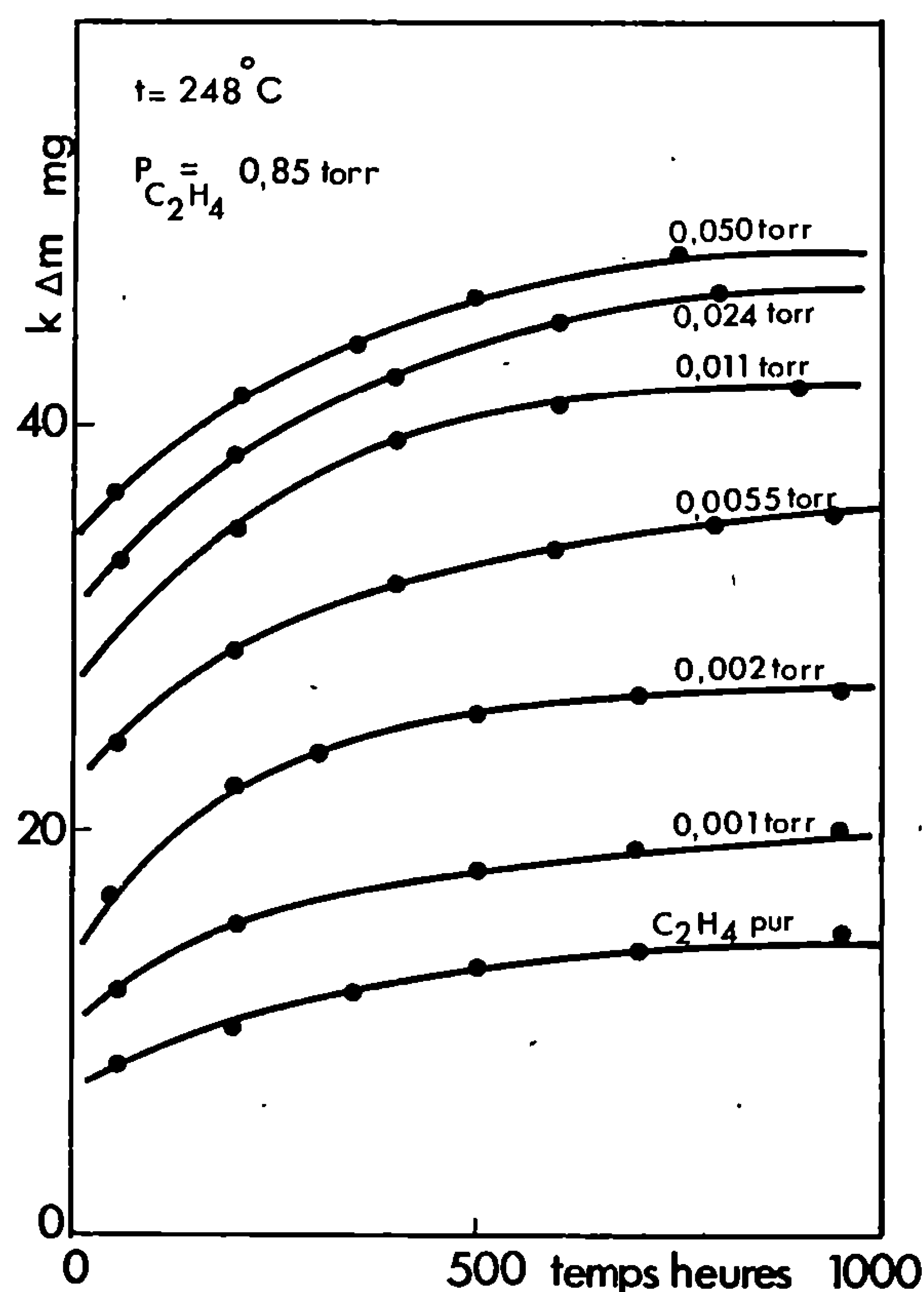


Fig. 1. — Courbes représentant la variation de masse en fonction du temps pour différentes pressions d'oxygène.

du mélange oxygène-propane sur le chromite de magnésium. Sur ce même chromite nous avons étudié par analogie, l'adsorption du mélange oxygène-éthylène.

Comme précédemment, nous avons suivi par thermogravimétrie la quantité de gaz chimisorbée pour des rapports de pression partielle

$P(O_2)/P(C_2H_4) < 4.10^{-2}$ Torr. Dans ces conditions nous avons vérifié par spectrographie de masse qu'il ne se forme pas de dioxyde de carbone et d'eau. Par contre, nous observons une augmentation importante de la quantité adsorbée par rapport à celle de C_2H_4 pur (*fig.* 1).

La présence d'oxygène modifie en outre la vitesse d'adsorption qui suit une loi de la forme $q = at^n$ analogue à celle obtenue dans le cas du mélange

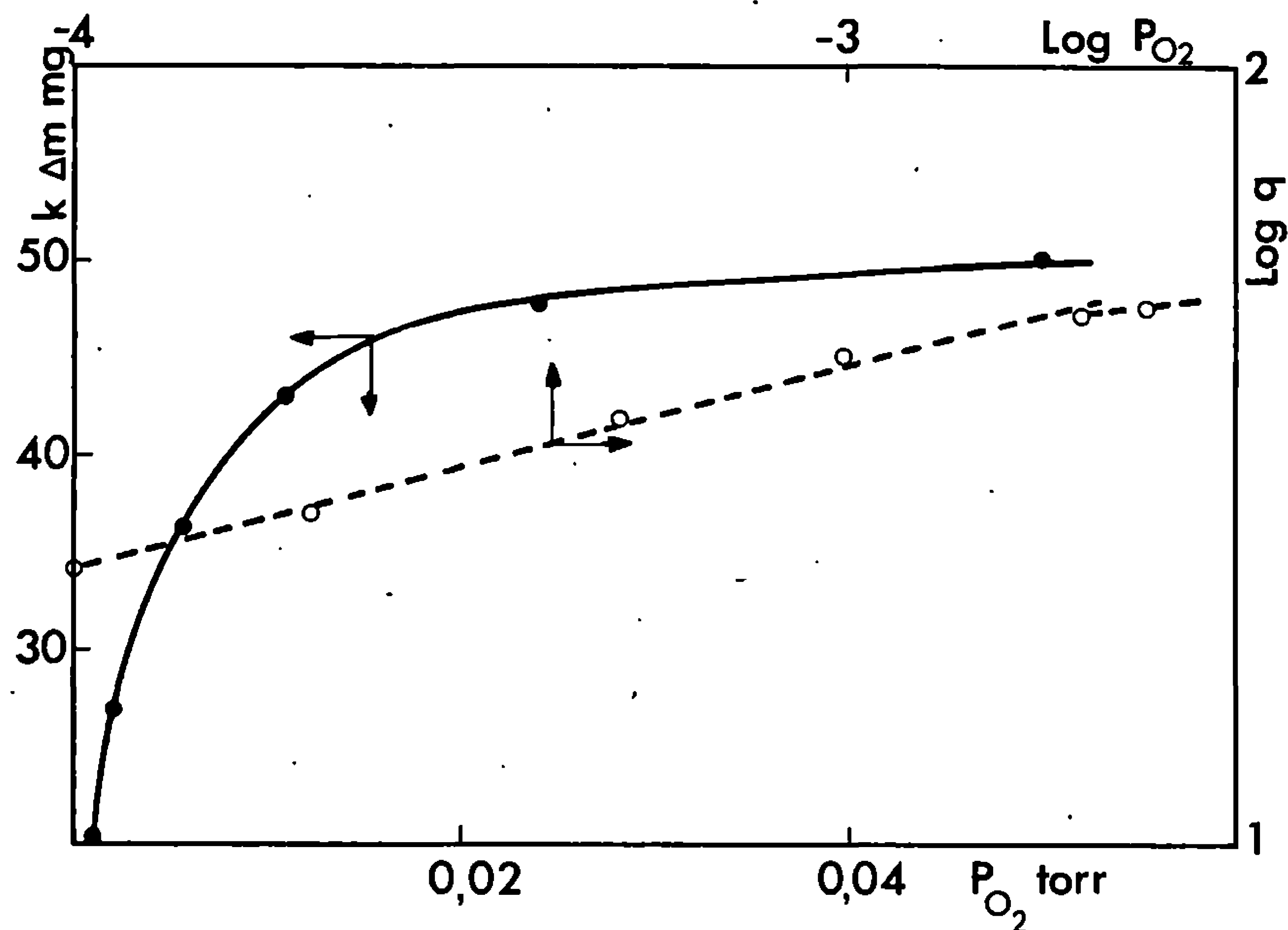


Fig. 2. — Courbe représentant la quantité de complexe adsorbé en fonction de la pression d'oxygène ainsi que sa transformée.

oxygène-propane. Cependant n varie ici avec la pression d'oxygène $(1/6 < n < 1/8)$.

La quantité adsorbée en fonction de la pression d'oxygène suit une loi du type $q = aP^n_{O_2}$ avec $n = 1/4$ (*fig.* 2); A. Beaufils [2] dans l'étude de l'activité catalytique des catalyseurs à base de cobalt obtient une loi analogue. Cette loi se trouve vérifiée lorsque $P(O_2) < 0{,}03$ Torr. Pour des pressions supérieures on tend vers une limite et il faut tenir compte alors de la présence possible de traces de dioxyde de carbone et d'eau.

L'interprétation des résultats obtenus conduit comme précédemment à envisager la formation d'un complexe oxygéné de l'éthylène. En effet :

a. A un rapport donné $P(O_2)/P(C_2H_4)$ correspond une certaine quantité adsorbée q_1 et l'introduction d'une nouvelle quantité d'éthylène pur provoque une augmentation q_2. Quand on fait croître le rapport initial en augmentant $P(O_2)$, q_1 augmente dans le même sens, en revanche q_2 diminue (*fig.* 3). L'accroissement du nombre de sites oxygénés a pour effet, d'une

part de rendre plus important le nombre de molécules d'éthylène fixées sur ces sites pour former le complexe oxygéné, d'autre part de diminuer le nombre de sites d'adsorption de l'éthylène non lié à l'oxygène.

b. Un réseau d'isothermes tracé entre 200 et 272°C avec introduction initiale pour chaque isotherme d'une faible pression d'oxygène dans l'éthy-

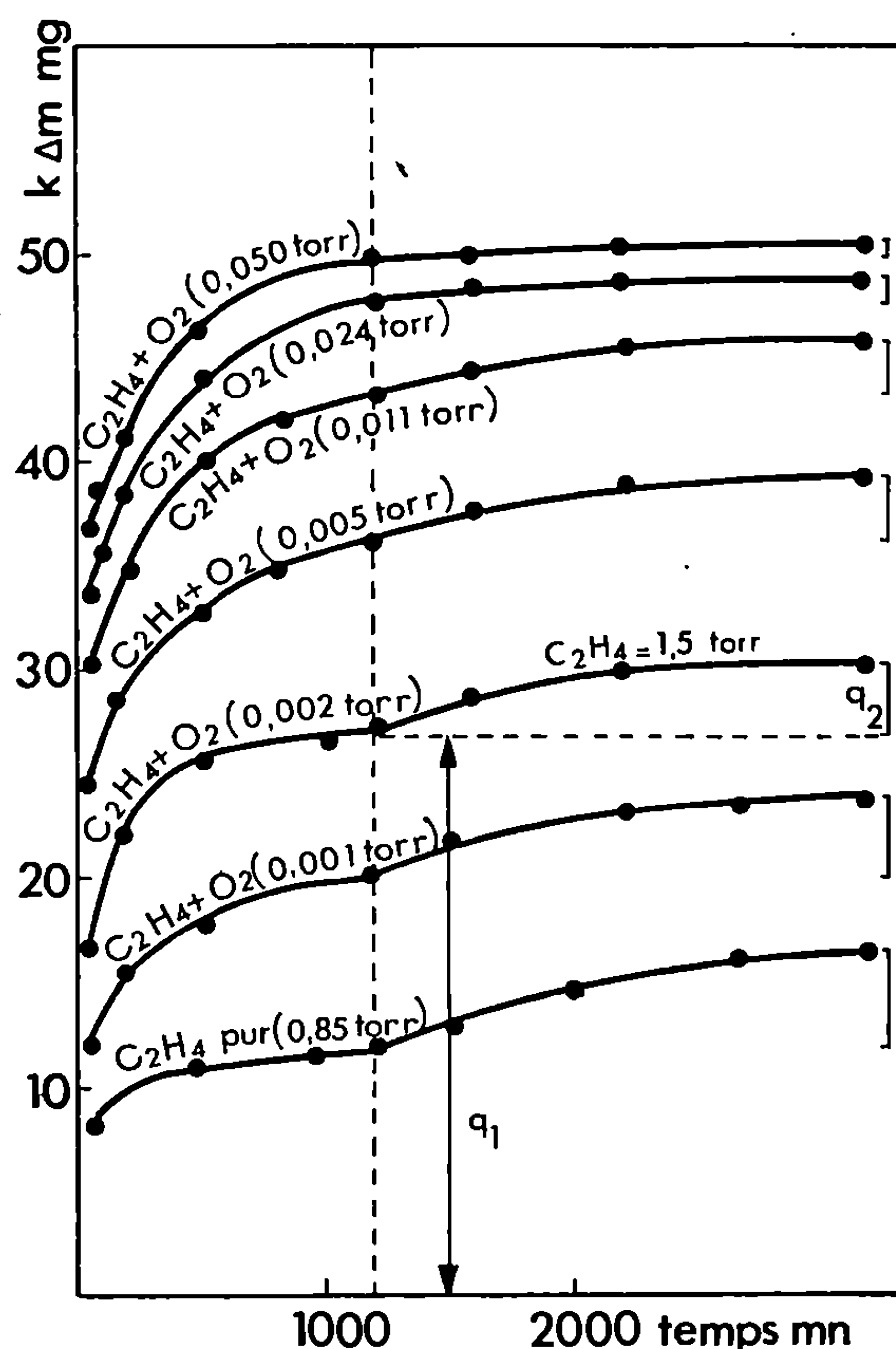
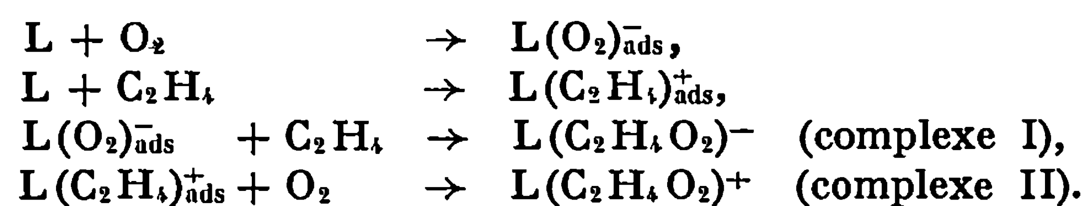


Fig. 3. — Courbes montrant l'augmentation d'adsorption observée quand on passe d'une pression d'éthylène de 0,85 Torr à une pression de 1,5 Torr pour différentes pressions d'oxygène.

lène ($P_{O_2} < 4 \cdot 10^{-2}$ Torr) permet de calculer à partir des isostères correspondants une chaleur d'adsorption isostérique voisine de 50 kcal.mole^{-1} lorsque $\theta \to 0$. Cette valeur élevée est en faveur de la formation d'un complexe. La chaleur d'adsorption isostérique de l'éthylène pur est en effet de 8,5 kcal.mole^{-1}. La détermination de la chaleur de formation vraie du complexe devra être déterminée par microcalorimétrie.

Le schéma d'oxydation envisagé pour le propane peut se trouver modifié par la présence de la double liaison de l'éthylène. En effet d'après des études comparables effectuées par l'école russe de Margolis, notamment sur la chimisorption du mélange oxygène-propylène sur l'oxyde d'anti-

moine et le dioxyde d'étain ([3]), on peut envisager le schéma d'oxydation suivant :



$$L + O_2 \rightarrow L(O_2)^-_{ads},$$
$$L + C_2H_4 \rightarrow L(C_2H_4)^+_{ads},$$
$$L(O_2)^-_{ads} + C_2H_4 \rightarrow L(C_2H_4O_2)^- \quad \text{(complexe I)},$$
$$L(C_2H_4)^+_{ads} + O_2 \rightarrow L(C_2H_4O_2)^+ \quad \text{(complexe II)}.$$

Dans les conditions de la catalyse il y a destruction de ces deux complexes et formation de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau. L'existence possible de ces deux formes est liée à la double liaison de l'éthylène. Jusqu'à présent aucune mesure directe n'a cependant permis de les identifier.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

([1]) B. Gillot et D. Delafosse, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1144.

([2]) J. F. Bailly-Lacresse, M. Guilbert, A. D'Huysser, F. Moriamez et J. P. A Beaufils, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1703.

([3]) D. E. Derlynkova, A. V. Krylova et L. Ya Margolis, *Izvzst. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, Ser. Khim., 1, 1968, p. 116.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences,*
6, *boulevard Gabriel*, 21 - *Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Carbonisation et oxyréactivité.* Note (*) de MM. **Yves Grillet** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Afin d'obtenir des indications sur la texture des produits carbonés, traités à des températures maximales (H. T. T.) comprises entre 500 et 1200°C, on interprète généralement les résultats des mesures de densités, de chaleurs d'immersion et surtout d'adsorption gazeuse puisque, pour de tels échantillons, les valeurs calculées à partir de la diffusion des rayons X aux petits angles ne sont pas valables (3).

De nombreux auteurs (4) démontrent ainsi que tout accroissement de la température de carbonisation entraîne l'augmentation des surfaces développées initiales des semi-cokes correspondants. En particulier, on admet communément que les surfaces des semi-cokes et cokes de houilles infusibles ne cessent de se développer jusqu'à 1000°C (4a). Or, ces carbones sont caractérisés par des ultramicroporosités très importantes, rendant toutes les mesures d'adsorption de gaz délicates.

Nous avons montré [(8), (9)] que, non seulement dans ce cas, les valeurs des surfaces développées ainsi déterminées, sont sujettes à caution, mais aussi que leurs variations relatives sont, pour la plupart, dénuées de toute signification.

Par contre, l'examen des courbes d'oxyréactivité (R) isothermes correspondant à la gazéification par l'oxygène d'une même série d'échantillons de H. T. T. diverses, en fonction du degré d'avancement de la réaction U_{CO+CO_2}, déterminé à partir du dégagement des gaz primaires de la réaction : CO et CO_2, permet de suivre l'évolution de la texture (9) d'un carbone en fonction de sa température de carbonisation.

On détermine les variations $R = f(U_{CO+CO_2})$ par analyse thermogravimétrique et analyse infrarouge simultanées (11), ce qui permet, en particulier, de suivre quantitativement la chimisorption de l'agent gazéifiant au cours de la réaction.

Nous avons examiné trois séries d'échantillons [obtenus à partir d'un lignite de Türow (% de C sur sec : 58,6; % de H : 5,7; % de cendres : 1,1) d'une houille flambante de Klimontöw (% de C : 69,7; % de H : 4,2; % de cendres : 5,4) et d'un charbon de bois industriel de Clamecy (% de C : 83; % de H : 3,1; % de cendres : 1,9)] et traités à diverses températures comprises de 600 à 1200°C, suivant une même loi de chauffe (300°C. h^{-1}) et durant le même temps (2 h). De ces essais, nous pouvons dégager les conclusions suivantes :

1° La décroissance continue des indices moyens d'oxyréactivités (10) isothermes (*fig.* 1), lorsque la température de carbonisation s'élève, traduit,

même si l'on considère que la vitesse de gazéification des semi-cokes est influencée par la nature des différents groupements superficiels de surface ([2]), une diminution de la valeur de l'aire totale de la surface développée résultant d'un élargissement du diamètre moyen des pores, quoique les résultats obtenus à partir des mesures d'adsorption d'azote à 77°K

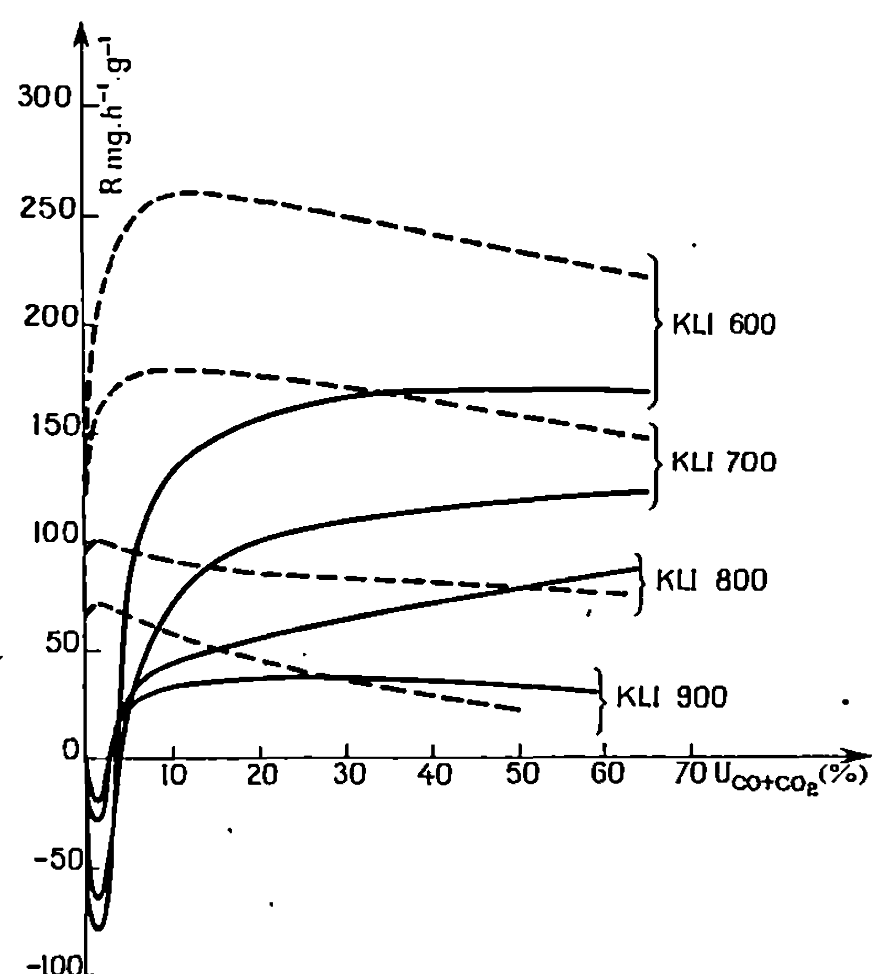


Fig. 1. — Variations de l'oxyréactivité à 366°C de quatre échantillons de houille flambante de Klimontöw, traités 2 h, sous argon, à 600, 700, 800 et 900°C, en fonction du degré d'avancement de la réaction : U_{CO+CO_2}.

Les courbes en traits continus correspondent aux résultats de l'analyse thermogravimétrique.

Les courbes en traits pointillés correspondent aux résultats de l'analyse par infrarouge.

Houille flambante de Klimontöw (50 % O_2, 50 % N_2, 366°C).

et d'anhydride carbonique à 273 et 293°K varient d'une façon contraire.

2° Jusqu'à 1000°C, la quantité d'oxygène chimisorbé au cours de l'oxydation, en relation directe avec la grandeur de l'aire de la surface active et qui varie comme le rapport

$$\rho_R = \frac{R_G - R_T}{R_G} \quad \text{où, pour} \quad U_{CO+CO_2} = \text{Cte},$$

R_G, réactivité calculée à partir des résultats de l'analyse par infrarouge;

R_T, réactivité calculée à partir des résultats de l'analyse thermogravimétrique,

celle-ci est d'autant plus importante (*fig.* 1) que la température de carbonisation est moins élevée. La surface active diminuant, la texture d'un semicoke 600°C sera donc beaucoup plus fine (et sa surface développée plus grande) que celle du coke 900°C.

3° Pour des températures de H. T. T. $< 1200°C$ et pour $U_{CO+CO_2} < 5\%$, la décroissance du rapport ρ_R n'est plus continue et monotone en fonction de l'augmentation de la température de carbonisation, mais présente un maximum pour 1100° (*fig.* 2). Ceci s'explique par la présence dans l'échantillon vierge d'une ultramicroporosité si fine qu'elle n'est accessible à l'oxy-

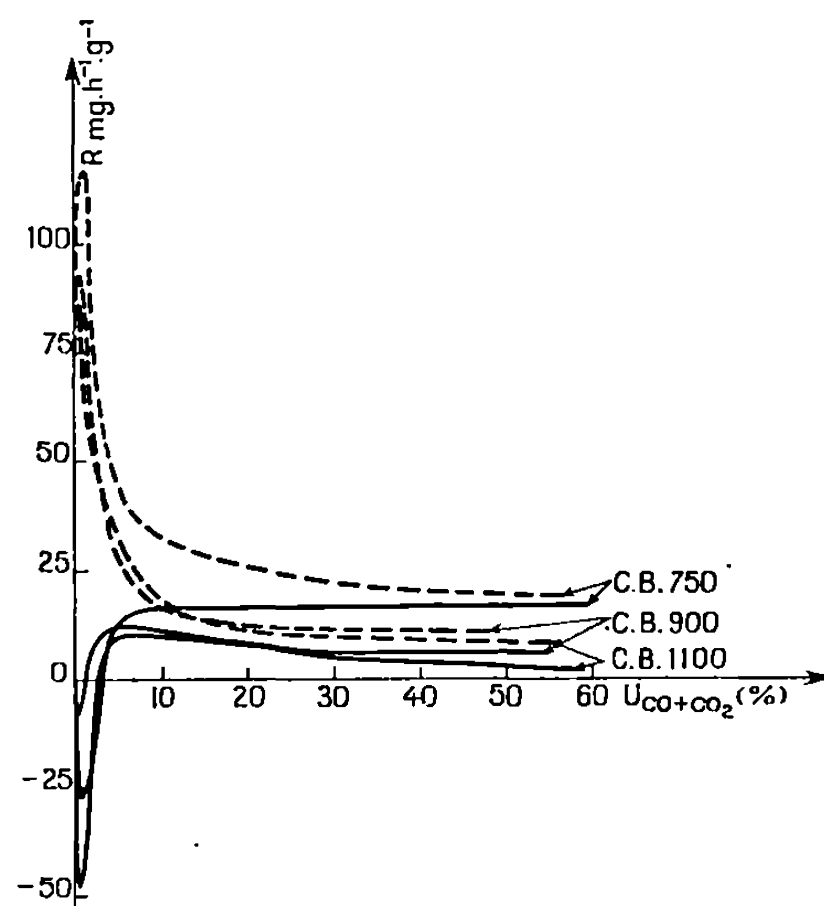


Fig. 2. — Variation de l'oxyréactivité à 314°C de trois échantillons de charbon de bois de Clamecy, traités 2 h, sous argon à 750, 900 et 1100°C, en fonction du degré d'avancement de la réaction : U_{CO+CO_2}.

Les courbes en traits continus correspondent aux résultats de l'analyse thermogravimétrique.

Les courbes en traits pointillés correspondent aux résultats de l'analyse par infrarouge.

Charbon de bois de Clamecy (100 % O_2, 314°C).

dation que durant les premiers pour-cent d'usure (le maximum disparaît pour $U_{CO+CO_2} > 5\%$) ; c'est une manifestation du phénomène général du « blocage des pores » [([4b]), ([3])]. Effectivement pour cette H. T. T. et pour tous les échantillons examinés, on enregistre également [([4a]), ([7])] lors des déterminations de densité à l'hélium, une importante dérive en fonction du temps laissé à la pénétration du gaz.

4° L'application des méthodes des calculs de Dubinin ([6]) modifiées par Lamond et Marsh ([12]) aux résultats de l'adsorption de CO_2 à 273 et 293°K sur les charbons actifs examinés, met en évidence, dans tous les cas, une diminution de la proportion totale des ultramicropores ($r < 4$ Å), provoquée par le traitement thermique : le paramètre D de Dubinin ([6]) croît avec la température de carbonisation.

Cette technique nouvelle d'étude de la texture des carbones par examen de leur oxyréactivité, associée à l'exploitation des isothermes d'adsorption

de CO_2 à 273 et 293°K par les récentes méthodes de calculs de Dubinin, Lamond et Marsh, permet de montrer que la carbonisation a essentiellement pour résultat d'élargir le diamètre des ultramicropores ($r < 4$ Å) des carbones non graphitables, et, en conséquence, d'augmenter notablement la proportion totale des micropores (4 Å $< r <$ 15 Å) ou des pores de transitions (15 Å $< r <$ 500 Å) des échantillons. Ce phénomène se traduit par une plus grande accessibilité des molécules d'adsorbat à la surface du carbone. Effectivement, comme l'ont démontré dernièrement Roques et Bastick [13], la surface spécifique équivalente d'un carbone non graphitable diminue avec l'accroissement de la température de carbonisation.

(*) Séance du 19 octobre 1970.

(1) Cités par M. BASTICK, P. CHICHE et J. PAPPENEAU, *Les Carbones*, Masson et Cie, Paris, II, 1965, p. 178.

(2) M. BASTICK et J. WEBER, 36e *Congrès international de Chimie industrielle*, Bruxelles, septembre 1966, III, S. 8, p. 495.

(3) R. L. BOND et F. A. MAGGS, *Fuel*, 28, 1949, p. 172.

(4) P. CHICHE, *Les Carbones*, Masson et Cie, Paris, II, 1965, (*a*) p. 182, (*b*) p. 181.

(5) P. CHICHE, S. DURIF et S. PREGERMAIN, *J. Chim Phys.*, 60, 1963, p. 825.

(6) MM. DUBININ, *Chemistry and physics of carbon*, P. L. Walker Jr. New York, 1966, p. 51.

(7) R. FRANKLIN, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 668.

(8) Y. GRILLET, Communication (no 22) à l'Assemblée générale de la Société chimique Rouen, 19, 20 et 21 mai 1970.

(9) Y. GRILLET et H. GUÉRIN. *J. Chim. Phys.*, 1970 (sous presse).

(10) H. GUÉRIN et M. BASTICK, *Les Carbones*, Masson et Cie, Paris, II, 1965, p. 386.

(11) H. GUÉRIN, T. SIEMIENIEWSKA, Y. GRILLET et M. FRANÇOIS, *Carbon*, 1970 (sous presse).

(12) T. G. LAMOND et H. MARSH, *Carbon*, I, 1964, p. 281.

(13) ROQUES et M. BASTICK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1252.

(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles, Faculté des Sciences Paris-Sud, 91-Orsay-Essonne.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Application de la spectrométrie de masse au dosage précis et sensible des atomes ou radicaux libres lors de l'étude cinétique de leurs réactions en phase gazeuse.* Note (*) de MM. **Jean Combourieu** et **Georges Le Bras**, présentée par M. Paul Laffitte.

Un spectromètre de masse de type quadripolaire a été adapté à l'analyse des atomes et radicaux. Les concentrations absolues des atomes d'hydrogène et d'azote considérés dans cette étude ont été déterminées de façon continue au cours d'une réaction chimique, en phase gazeuse, après l'étalonnage préalable du spectromètre de masse par titrage chimique des atomes. L'efficacité et la sensibilité de l'appareil sont évaluées pour le dosage des atomes.

Le calcul des différents paramètres cinétiques d'une réaction (ordre, stœchiométrie, constante de vitesse), nécessite la détermination des concentrations, en fonction du temps, des différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel. Lorsque la réaction étudiée est, par exemple, une réaction du type atome-molécule, il est indispensable d'analyser, en plus des réactifs et produits stables, le réactif atomique et éventuellement les espèces intermédiaires présentes si la réaction envisagée n'est pas élémentaire. L'étude des réactions entre l'acide azothydrique, HN_3, et l'hydrogène atomique et entre l'acide azothydrique et l'azote atomique nous a conduits à mettre au point une technique de dosage des espèces instables qui a été appliquée en premier lieu au dosage des atomes d'hydrogène et d'azote. La méthode de dosage utilisée est une technique particulière de spectrométrie de masse qui permet de suivre de façon continue l'évolution des concentrations atomiques au cours de la réaction étudiée. Ces concentrations sont déterminées de façon absolue grâce à l'étalonnage préalable de la sensibilité du spectromètre de masse par un titrage chimique des atomes. Les atomes d'hydrogène et d'azote sont produits par décharge microonde (2 450 Mc/s) dans H_2 et N_2 respectivement qui sont généralement dilués par de l'argon, à des pressions comprises entre 0,5 et 3 Torr. La pression partielle des atomes est toujours inférieure à 4.10^{-2} Torr. C'est Eltenton [1] qui le premier utilisa la spectrométrie de masse comme moyen d'étude du rôle joué par les radicaux dans les réactions. On utilise des électrons ionisants de faible énergie (20 à 25 eV) de façon à rendre négligeable la contribution des ions atomiques produits par ionisation dissociative des molécules correspondantes.

Le spectromètre de masse, de type quadripolaire, a été modifié et adapté à l'analyse des atomes et radicaux (*fig.* 1). L'introduction des gaz dans le spectromètre de masse se fait par une fuite de type moléculaire, de diamètre 10 μ, en paroi mince d'épaisseur 10 μ. Aux pressions considérées ($0,5 < P < 3$ Torr), la recombinaison des atomes sur les parois de l'orifice est de ce fait négligeable. La source d'ions, située près de la fuite d'intro-

duction est très ouverte, ce qui, d'une part, limite la recombinaison hétérogène des atomes et radicaux et, d'autre part, accroît la sensibilité en augmentant le nombre de particules qui entrent dans la source et qui sont susceptibles d'être ionisées et détectées. La conductance des canalisations de pompage a été fixée en fonction de la puissance de la pompe à diffusion

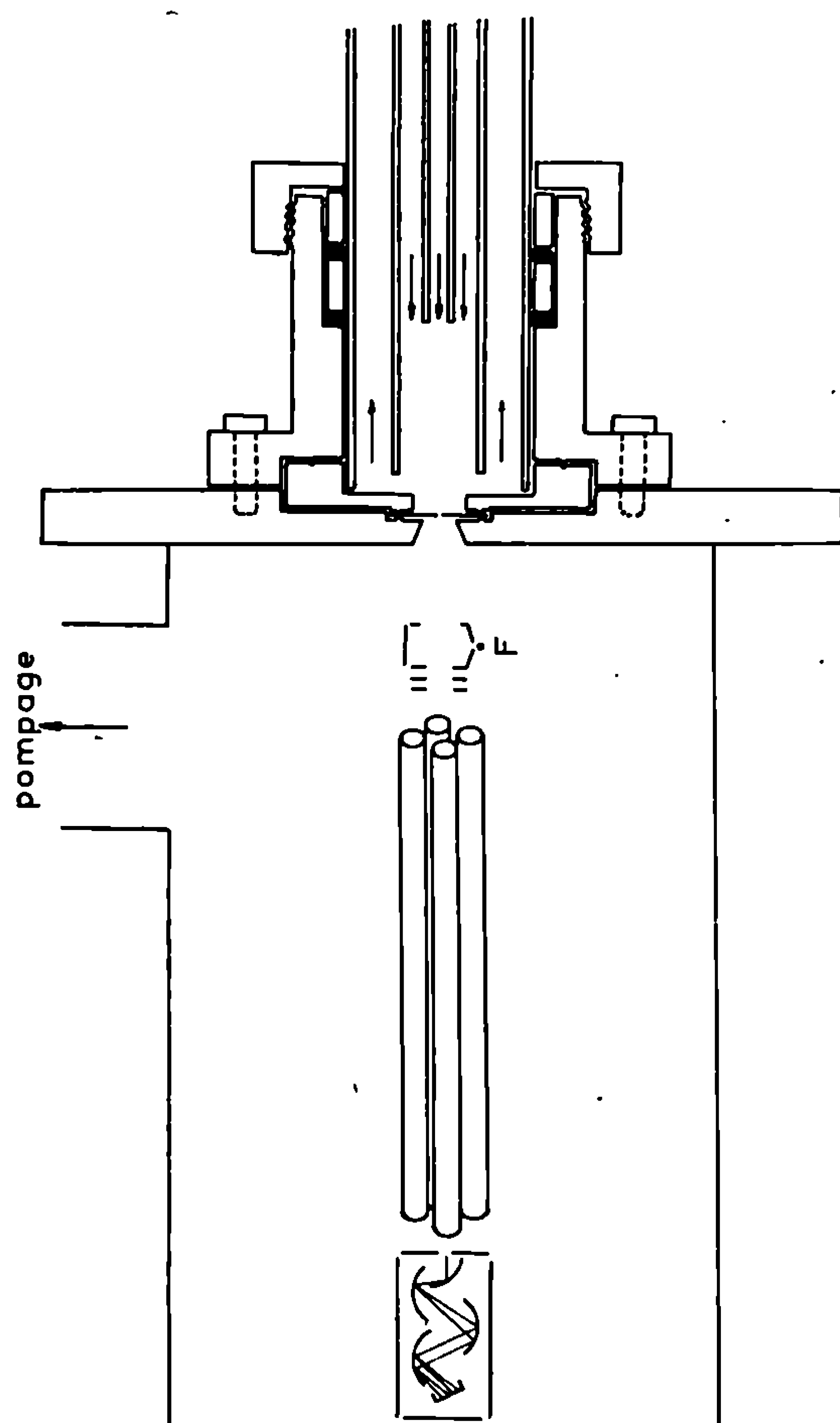


Fig. 1.

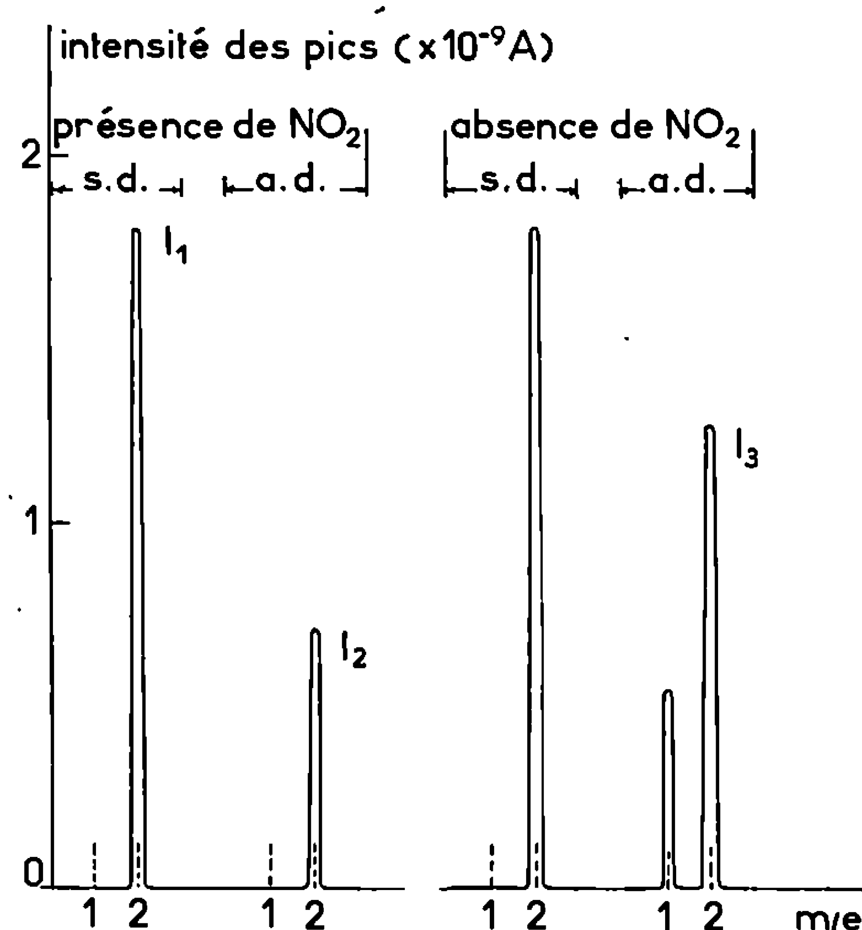


Fig. 2.

pour obtenir une vitesse d'écoulement des gaz dans le spectomètre de masse donnant la sensibilité optimale pour l'analyse des atomes et radicaux. La nature même de ce type d'analyseur permet d'avoir un grand angle d'ouverture du faisceau d'ions entrant dans le filtre quadripolaire. Le courant d'ions est en outre amplifié par un multiplicateur d'électrons et un amplificateur électromètre.

L'étalonnage de la sensibilité du spectromètre de masse par titrage chimique des atomes nécessite d'avoir recours à des réactions rapides par rapport à la réaction étudiée et qui seront complètes dans les mêmes conditions de débit et de pression. Leur stœchiométrie doit, de plus, être connue

avec précision. Les réactions des atomes d'hydrogène avec le peroxyde d'azote et des atomes d'azote avec le bioxyde d'azote présentent de telles propriétés [(2), (3)]. Les dosages effectués par cette méthode font apparaître que la fraction dissociée d'hydrogène moléculaire fortement dilué par de l'argon est comprise entre 30 et 90 %. Le rendement de la décharge est plus faible pour l'azote et la fraction dissociée d'azote moléculaire faiblement dilué est inférieure à 2 % dans tous les cas.

L'efficacité du spectromètre de masse pour le dosage des atomes a été évaluée en calculant le rapport entre la concentration d'atomes présente dans la chambre d'ionisation et la concentration produite dans le réacteur. Le calcul a été effectué pour les atomes d'hydrogène. Soient I_1, I_2 et I_3 les courants d'ions (ou hauteurs de pic) de masse apparente 2, respectivement sans décharge en l'absence ou en la présence de NO_2, avec décharge en présence de NO_2 et avec décharge en l'absence de NO_2 (*fig.* 2). I_2 représente effectivement la concentration d'hydrogène moléculaire non dissocié dans la décharge, car H_2 ne peut être formé ni par recombinaison des atomes d'hydrogène, puisque ceux-ci réagissent très rapidement avec NO_2, ni par la réaction $H + NO_2$ qui ne produit que NO, H_2O et O_2 (la contribution à la masse 2 de H_2O est négligeable, en particulier pour les faibles énergies électroniques utilisées). I_3 représente la somme des concentrations de H_2 non dissocié et de H_2 formé par recombinaison des atomes H lors du prélèvement et de l'analyse. Par conséquent la différence $I_1 - I_2$ correspond à la concentration de H_2 dissocié qui est égale à la moitié de la concentration d'atomes H produits, et la différence $I_3 - I_2$ correspond à la concentration de H_2 formé par recombinaison des atomes H qui est également la moitié de la concentration d'atomes H qui se sont recombinés. Le rendement de l'analyse de ces atomes, c'est-à-dire le rapport R entre la concentration d'atomes analysée et la concentration produite par la décharge est alors

$$R = \frac{(I_1 - I_2) - (I_3 - I_2)}{I_1 - I_2} = \frac{I_1 - I_3}{I_1 - I_2}.$$

La valeur calculée de R, 0,495, correspond à une bonne efficacité du système utilisé pour l'analyse des atomes d'hydrogène. Elle peut s'interpréter en considérant les recombinaisons des atomes dans la source (4) et à l'introduction.

Il a été possible également de déterminer les *sensibilités relatives des espèces moléculaire et atomique*. Si, d'une part I et *i*, puis I' et *i'* sont respectivement les courants d'ions (ou hauteurs de pics) des espèces moléculaire et atomique H_2 et H, en l'absence et en la présence de décharge, si d'autre part P_{H_2} et P_H sont les pressions partielles respectives de H_2 et des atomes H, le rapport des sensibilités S_{H_2}/S_H de H_2 et des atomes H est donné par la relation

$$\frac{S_{H_2}}{S_H} = \frac{I'}{\dfrac{i' - iI'}{I}} \frac{P_H}{P_{H_2}}.$$

Les rapports de sensibilité calculés par cette relation pour l'hydrogène et l'azote sont respectivement 4,6 et 2,9. Ces rapports dépendent du taux de recombinaison des atomes dans le spectromètre de masse, du rapport des sections efficaces d'ionisation de la molécule et de l'atome; ils dépendent également de la précision du calibrage du filtre quadripolaire qui doit donner une résolution égale des masses pour tout le spectre. Si nous négligeons l'influence de ce dernier facteur sur le rapport S_{H_2}/S_H, le rapport des sections efficaces d'ionisation, pour une énergie électronique de 20 eV est égal à $(S_{H_2}/S_H) . R$, soit 2,3. Une valeur moyenne de ce rapport déterminée pour une énergie électronique de 75 eV est 2,70 (5). Pour les atomes d'hydrogène, la limite de détection correspond à une pression partielle des atomes dans le réacteur de l'ordre de 6.10^{-5} Torr, ou à une concentration de 2.10^{12} molécules/cm^3, pour un signal deux fois supérieur au bruit de fond. La pression partielle limite, ou la concentration limite, permettant une analyse quantitative précise est en pratique 10 fois plus grande. La sensibilité élevée obtenue permet d'étudier les réactions des atomes ou radicaux à des pressions environ 10 à 100 fois plus faibles que celles utilisées dans l'exemple cité. Ceci est particulièrement intéressant dans le cas de réactions très rapides atome ou radical-molécule dont il est difficile ou impossible de déterminer la vitesse si la pression dans le réacteur doit rester voisine du Torr. Les résultats cinétiques que nous avons déjà obtenus pour l'étude des réactions des atomes d'hydrogène et d'azote avec l'acide azothydrique montrent que la spectrométrie de masse, appliquée à l'analyse des espèces instables et complétée par une méthode de titrage chimique des atomes, est particulièrement bien adaptée à l'étude cinétique des réactions élémentaires où interviennent des atomes et radicaux.

(*) Séance du 28 octobre 1970.

(1) G. C. ELTENTON, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 455.
(2) L. F. PHILLIPS et H. I. SCHIFF, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 1233.
(3) L. F. PHILLIPS et H. I. SCHIFF, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1509.
(4) P. LE GOFF, *Applied Mass Spectrometry*, The Inst. of Petrol., London, 1954, p. 120.
(5) J. W. OTVOS et D. P. STEVENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 546.

(Centre de Recherches sur la Chimie de la Combustion et des Hautes Températures, C. N. R. S. et Faculté des Sciences d'Orléans, 45-Orléans 02, Loiret.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Application des diagrammes de Pourbaix aux électrolytes solides.* Note (*) de M. **Jean Hladik**, présentée par M. Georges Champetier.

On établit le diagramme d'équilibre des composés de l'argent dans les carbonates solides. Les potentiels théoriques sont calculés à partir des données thermodynamiques.

Les diagrammes d'équilibre de Pourbaix ont été étendus aux divers solvants et en particulier aux électrolytes fondus ([1]). Une extension formelle de ces diagrammes peut être envisagée pour les électrolytes solides en vue de réaliser diverses corrélations entre les études électrochimiques en milieu solide.

Peu d'études électrochimiques ont été réalisées jusqu'à présent avec des électrolytes inorganiques solides à la température ambiante par suite des résistivités extrêmement élevées à une telle température. On a cependant montré l'intérêt d'études à 25°C pour la comparaison directe des potentiels en milieux aqueux et solide ([2]). Le diagramme suivant, établi à 25°C, peut d'ailleurs être aisément transposé à plus haute température, par exemple, pour l'étude des piles réalisées en milieu de carbonates solides ([3]).

La construction d'un diagramme d'équilibre pour les carbonates nécessite de choisir un potentiel de référence. On considérera ici l'oxydation de l'ion carbonate qui peut être écrite



$$CO_3^{2-} - 2e \rightarrow CO_2 + 1/2\, O_2.$$

Le potentiel rédox dans l'électrolyte solide dépend de la pression d'oxygène et du gaz carbonique. On a, pour une activité de CO_3^{2-} constante :

$$E_{\text{Réf}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln (CO_2)\,(O_2)^{\frac{1}{2}}.$$

On choisira $E = 0$, pour une pression totale du mélange $CO_2 + O_2$ égale à 1 atm et dans un rapport $CO_2/O_2 = 2$. Substituant dans l'équation précédente, il vient

$$E_{\text{Réf}} = 0{,}0123 - 0{,}0296\, pCO_2 + 0{,}0148 \log (O_2),$$

avec $pCO_2 = -\log (CO_2)$. On a porté sur la figure la valeur $E_{\text{Réf}}$ pour une pression partielle d'oxygène égale à 0,33 atm.

La limite inférieure du domaine d'électroactivité du carbonate de sodium est déterminée par la réduction des ions sodium. On obtient un potentiel théorique $E_{Na/Na^+} = -3{,}38$ V.

Le diagramme E/pCO_2 permet d'obtenir une représentation du comportement électrochimique de différents métaux. La figure montre le diagramme de l'argent qui est divisé en trois régions dans lesquelles une seule phase

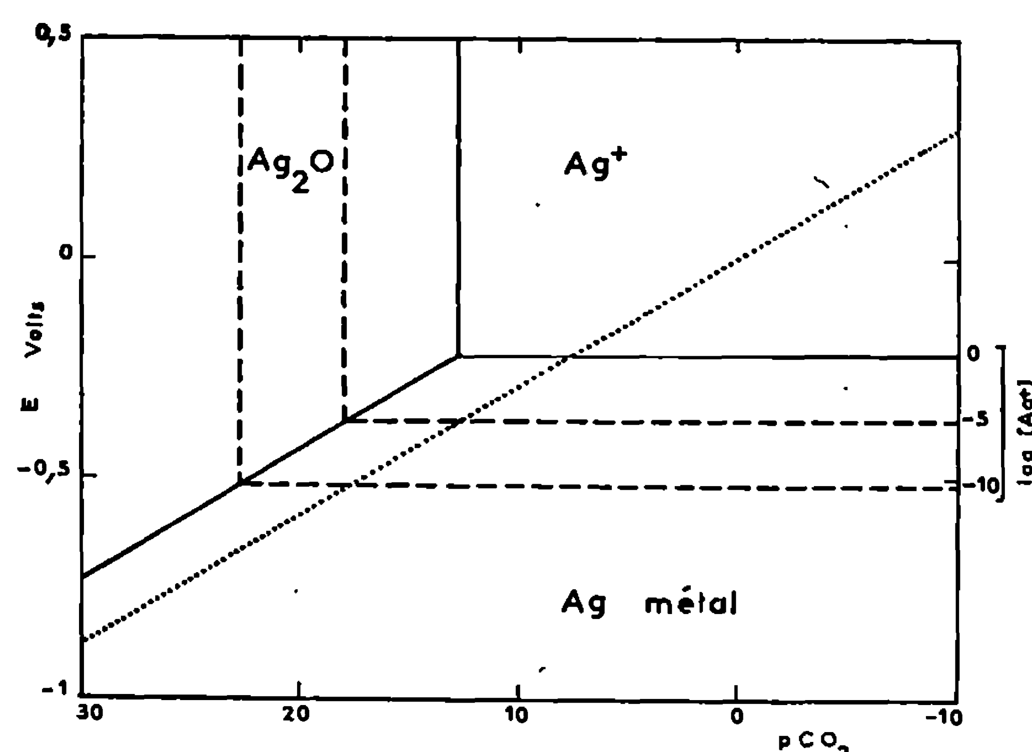


Diagramme d'équilibre des composés de l'argent dans les carbonates solides à 25°C.

d'un composé de l'argent peut être présent à l'activité unité. Le potentiel du système Ag/Ag^+ est obtenu à partir de la réaction de décomposition



$$Ag_2CO_3\,(\text{solide}) \rightarrow 2\,Ag + CO_2 + 1/2\,O_2, \qquad \Delta G = 10{,}22\ \text{kcal}.$$

On obtient ainsi :

$$E^0_{Ag/Ag^+} = -0{,}221\ \text{V}$$

et le potentiel de l'électrode Ag/Ag^+, rapporté à la référence précédente, s'exprime par

$$(1) \qquad E_{Ag/Ag^+} = -0{,}221 + 0{,}0296 \log (Ag^+).$$

On obtient ainsi une série de lignes parallèles à l'axe pCO_2; on a porté sur la figure les valeurs de l'équation (1) pour différentes valeurs de $\log(Ag^+)$.

La limite entre les domaines Ag_2O et Ag^+ est obtenue à partir de la réaction de décomposition



$$Ag_2CO_3\,(\text{solide}) \rightarrow Ag_2O\,(\text{solide}) + CO_2, \qquad \Delta G = 17{,}63\ \text{kcal}.$$

Pour $(Ag_2O) = 1$, on obtient la relation

$$(2) \qquad pCO_2 = 12{,}8 - \log(Ag^+).$$

Cette dernière équation donne une série de lignes parallèles à l'axe des potentiels. La limite entre les domaines Ag_2O et Ag est ainsi définie par l'intersection des droites (1) et (2) correspondant à une même valeur de (Ag^+).

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) G. CHARLOT et B. TRÉMILLON, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(2) J. HLADIK, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1771.

(3) H. H. CHAMBERS et A. D. S. TANTRAM dans *Fuel Cells* (édité par G. J. YOUNG), Reinhold Publishing Corporation, New-York, 1960, p. 95-108.

(*Laboratoire de Physique générale,*
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude cinétique de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ dans un alliage fer-nickel à 15 % de nickel trempé dans l'eau à 20°C puis revenu à différentes températures.* Note (*) de M. **Raymond Courrier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de revenus effectués à des températures comprises entre 580 et 630°C, l'alliage subit la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ dont la cinétique suit la loi de Johnson et Mehl (J. et M). Tout au début la phase γ se développe à partir des interfaces α'/α' ($n_{\text{J. et M.}} \simeq 1$), puis sa croissance est contrôlée par la diffusion ($n \simeq 0,7$). L'énergie d'activation est de l'ordre de 64 kcal/at-g.

Nous utilisons des plaquettes de fer et de nickel de pureté électrolytique 99,98 %. L'alliage Fe-Ni à 15 % Ni en poids a été élaboré par fusion au four à arc à électrode de tungstène et à sole de cuivre refroidie.

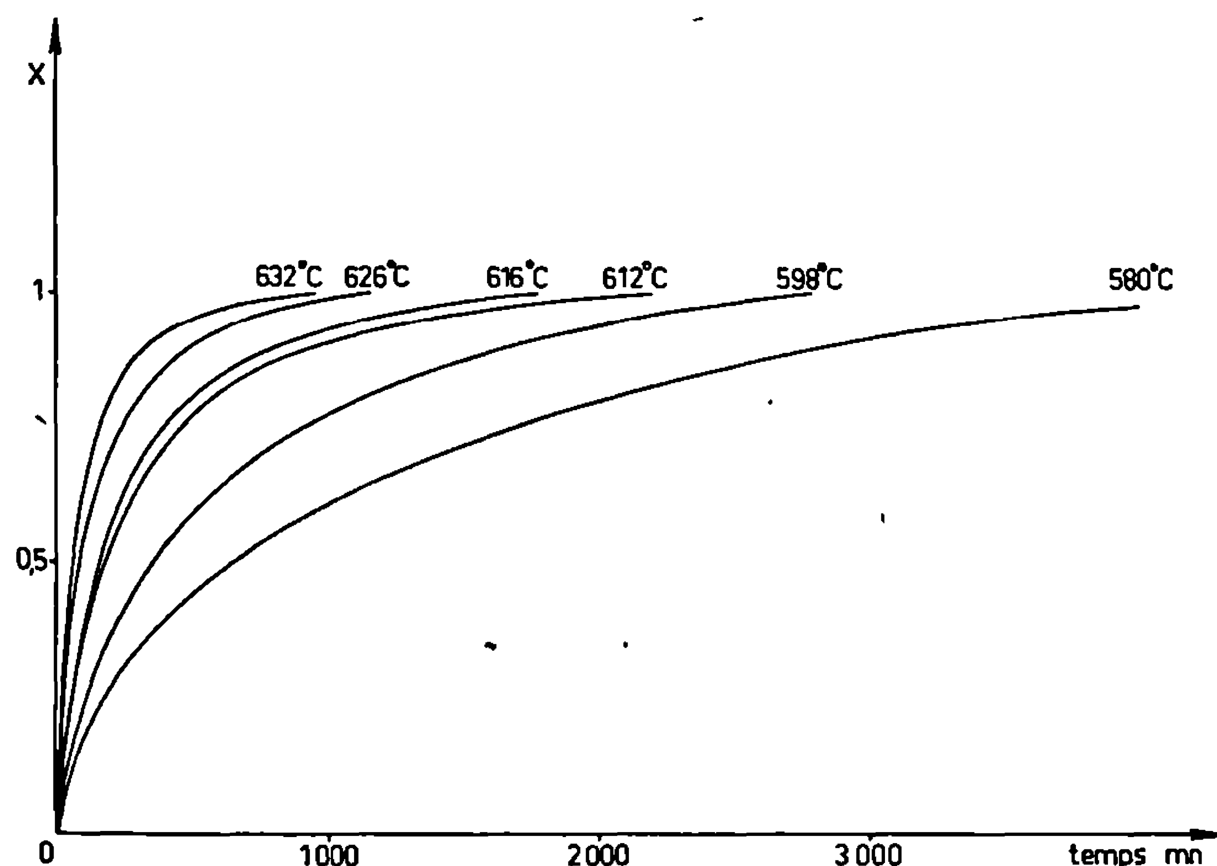


Fig. 1. — Courbes dilatométriques relatives à la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$. L'état d'avancement de la réaction, à différentes températures, est donné en fonction du temps.

Nous opérons sous 400 Torr d'argon. Des échantillons dilatométriques cylindriques de 4 mm de diamètre et 25 mm de hauteur sont usinés dans le lingot homogénéisé. Ils sont placés dans une ampoule scellée sous vide, recuits pendant 30 mn dans un four à 1000°C, puis trempés à l'eau.

La trempe depuis le domaine γ donne, par transformation martensitique, une phase α' sursaturée en nickel [(1), (2)]. L'examen micrographique révèle une structure formée de blocs allongés avec des joints très déchiquetés. La microscopie électronique par transmission sur lames ultra-amincies met en évidence une microstructure de bandes riches en dislocations, de 1 μ de largeur moyenne (*fig.* 3).

Par revenu isotherme à une température comprise dans le domaine biphasé ($\alpha + \gamma$) du diagramme d'équilibre [(3), (4)], la martensite α' sur-

saturée se transforme en deux phases α et γ de compositions différentes. Le passage d'une phase à l'autre est caractérisé par une contraction importante. Nous avons étudié, par dilatométrie isotherme, la cinétique de la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ au cours de revenus effectués à des températures comprises entre 580 et 630°C. L'éprouvette dilatométrique trempée est placée à l'intérieur d'un tube de silice fixe fermé à son extrémité infé-

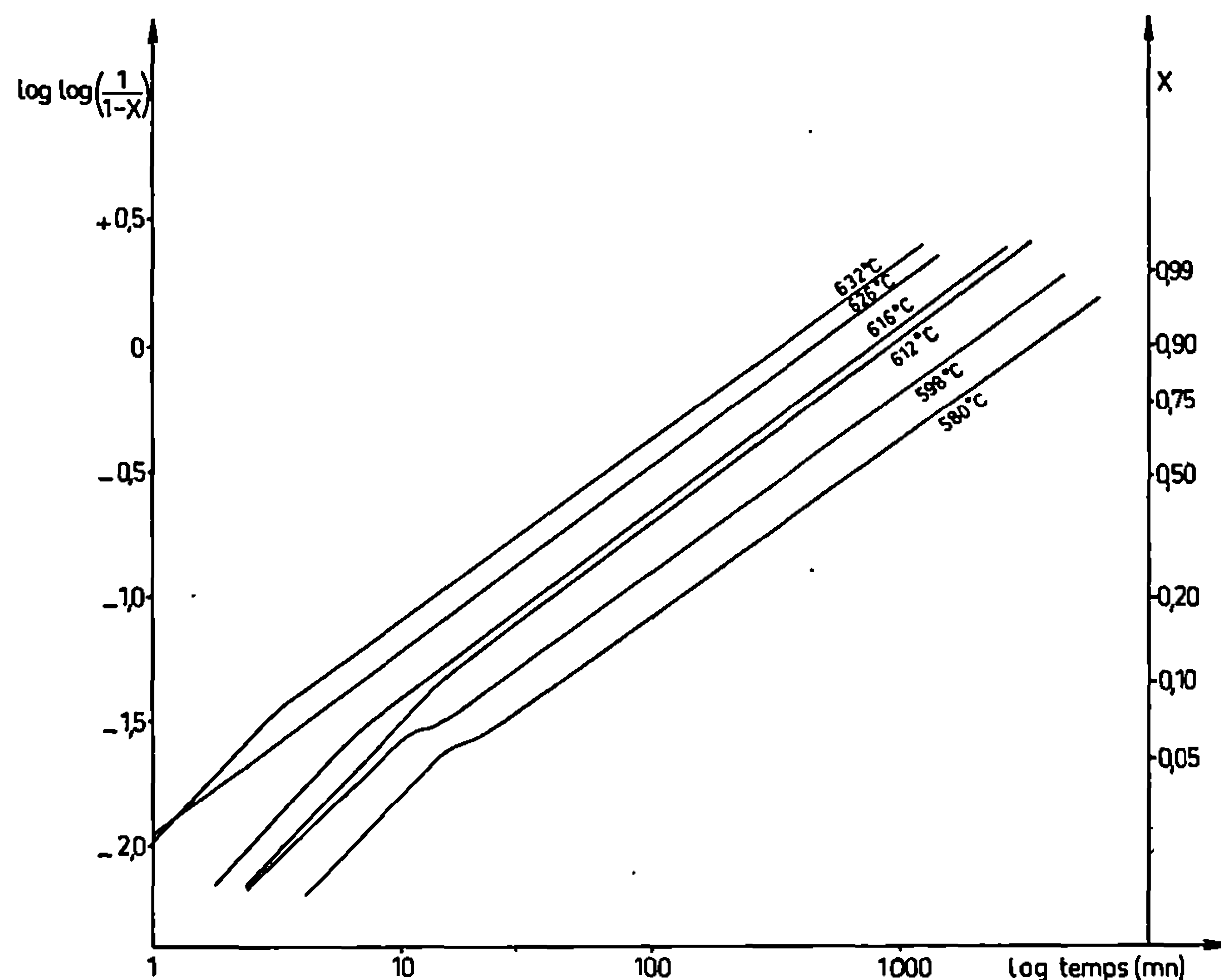


Fig. 2. — Représentation logarithmique des courbes dilatométriques de la figure 1. $\log \log(1/1 - x)$ est donné en fonction du logarithme du temps.

rieure. Les variations de longueur sont transmises, par l'intermédiaire d'une tige creuse de silice, au palpeur d'un capteur de déplacement inductif associé à un pont de mesure « Philips » (5). L'enregistrement des dilatations en fonction du temps se fait au moyen d'un enregistreur « Graphirac Sefram » équipé de deux voies galvanométriques de 250 mm. Deux creusets contenant des bains de plomb chauffés par des fours électriques peuvent être amenés très rapidement au contact de l'échantillon monté sur l'équipage de silice. Les fours sont placés sur des supports mobiles basculants. Le pre-

Explication de la Planche.

Micrographies électroniques sur lames ultra-amincies.

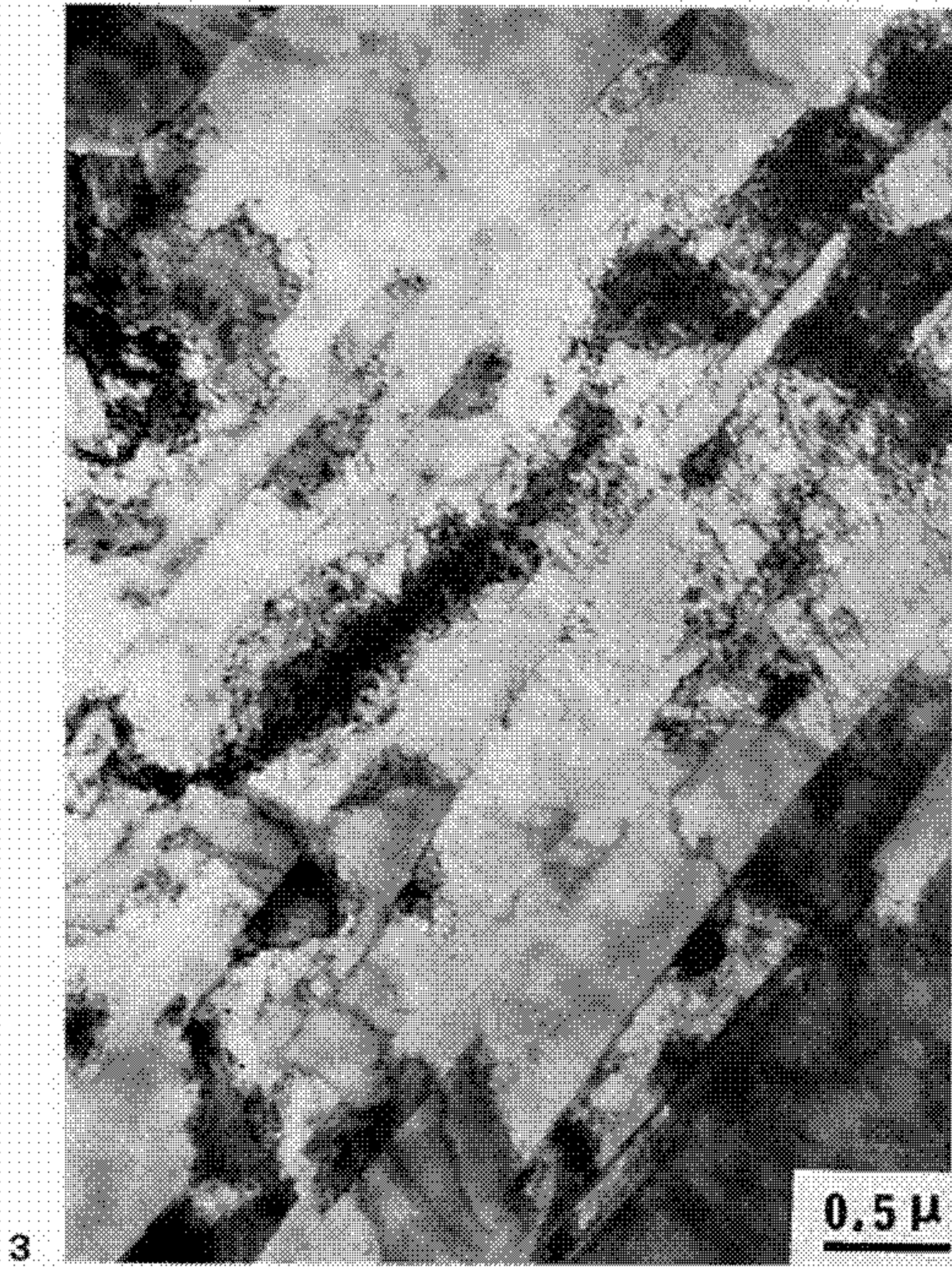
Fig. 3. — Aspect d'un alliage brut de trempe : la structure martensitique α' en microbandes s'étend à tout l'échantillon.

Fig. 4, 5 et 6. — Évolution de la structure au cours du revenu.

Fig. 4. — Apparition de nombreux îlots d'austénite (en noir sur la micrographie) à l'interface entre les microbandes α'.

Fig. 5. — Croissance orientée des aiguilles d'austénite.

Fig. 6. — Structure ($\alpha + \gamma$) proche de l'équilibre. Alternance de microbandes de ferrite et d'austénite.



3



4



5



6

mier, chauffé à 420°C, n'est utilisé que pendant un temps très court; il sert au préchauffage de l'échantillon. On lui substitue très rapidement un deuxième four dont la température est réglée à ± 1°C.

La figure 1 représente les courbes dilatométriques de revenu isotherme $x = f(t)$; x est l'avancement de la transformation au temps t.

Ces courbes mettent en évidence une vitesse initiale non nulle qui décroît avec le temps. Elles ne présentent aucun point d'inflexion. Elles tendent asymptotiquement vers leur valeur finale et il s'avère très délicat de situer avec précision le temps de fin de transformation; une diminution légère de la température conduit à une augmentation très sensible de la durée totale de la réaction.

Les courbes satisfont à l'équation de Johnson et Mehl [6], $x = 1 - \exp - (kt)^n$, liant le taux d'avancement x au temps t. La linéarisation de cette équation (*fig.* 2) donne des droites de pente $n \simeq 1$ dans les premières minutes du revenu, puis n compris entre 0,71 et 0,74. On peut admettre que la transformation correspond à une germination localisée à la surface des grains, après saturation de sites, et à une croissance contrôlée par interface, dans les premiers stades, puis par diffusion [7].

La microscopie électronique sur lames ultra-amincies montre la germination de l'austénite à l'interface entre deux bandes de martensite et sa croissance sous forme de nombreuses aiguilles parallèles ayant des orientations bien définies par rapport à la matrice. Ces aiguilles s'allongent, grossissent et finissent par se rejoindre pour donner des plaquettes. On aboutit, à l'équilibre, à une structure constituée de bandes alternées de ferrite et d'austénite (*fig.* 4, 5 et 6).

L'énergie d'activation relative à la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ est voisine de 64 kcal/at-g, ce qui est l'ordre de grandeur des énergies d'autodiffusion du fer et du nickel et même de l'énergie d'hétérodiffusion du nickel dans Feγ [8].

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) F. W. Jones et W. I. Pumphrey, *J. Iron Steel Inst.*, 163, 1949, p. 121.
(2) L. Kaufmann et M. Cohen, *Trans. A. I. M. E.*, *J. of Metals*, 8, 1956, p. 1393.
(3) E. A. Owen et Y. H. Liu, *J. Iron Steel Inst.*, 163, 1949, p. 132.
(4) J. I. Goldstein et R. E. Ogilvie, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 223, 1965, p. 2083.
(5) M. Degois, *Thèse*, Nancy, 1962.
(6) W. A. Johnson et R. F. Mehl, *Trans. A. I. M. E.*, 135, 1939, p. 416.
(7) J. W. Christian, *The theory of transformations in metals and alloys* (*International series of Monographs in Metal Physics and Physical Metallurgy*, 7, Pergamon Press, 1965).
(8) Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, Bibl. des Sciences et Techniques nucléaires, Presses Universitaires de France, 1966.

(*Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C. N. R. S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie physique, E. N. S. M. I. M., parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Association des ions bivalents avec les polyélectrolytes anioniques.* Note (*) de Mme MARGUERITE RINAUDO et M. MICHEL MILAS, présentée par M. Georges Champetier.

L'association des ions bivalents Mg^{+2}, Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2} avec les carboxyméthylcelluloses à degré de substitution variable est étudiée. Les méthodes utilisées sont essentiellement la potentiométrie et la conductimétrie. On montre que le degré d'association dépend peu de la nature du cation, mais qu'elle est étroitement liée à la densité de charge du polyélectrolyte; ceci est en faveur d'une liaison purement électrostatique. La fixation des ions bivalents est toujours beaucoup plus importante que celle des ions monovalents.

Il est admis que, lors de l'association d'un cation bivalent avec un polyélectrolyte, il y a pontage entre deux sites ionisables de la chaîne; ces sites peuvent être sur une même chaîne ou deux chaînes différentes. La nature de l'association est encore discutée à l'heure actuelle; en effet, avec l'ion Cu^{+2} principalement, et avec les alcalino-terreux à un degré moindre, on a émis l'hypothèse de la formation de complexes [(1), (2), (3)]; néanmoins, dans le cas des alcalino-terreux, Wall et Gill (3) notamment estiment que l'association est purement de nature électrostatique. Dans ce travail, nous avons mesuré l'activité des contre-ions bivalents dans des solutions aqueuses très diluées de carboxyméthylcelluloses (CMC). Cette étude nous permet de montrer l'influence de la densité linéaire de charge d'un polyélectrolyte sur le degré d'association avec les ions alcalino-terreux, et de comparer les résultats obtenus avec les valeurs du coefficient d'activité des ions monovalents.

Les dosages conductimétriques ont été effectués à 25°C à l'aide d'un pont « Philips » (1000 c/s) et d'une cellule de mesure à électrodes de platine platiné. Les sels de sodium des CMC préparés dans notre laboratoire (4) ont pour degré de substitution $(\overline{DS})$: 2,9-2,49-2,1-1,6-1. L'acide H-CMC est obtenu par passage du sel de sodium des CMC sur résine échangeuse d'ions (type « Amberlite » IR 120 H). La concentration en acide (c_p) est toujours ajustée à $1{,}75.10^{-3}$ équiv.l^{-1}. La neutralisation par les bases $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ N/25 est suivie par conductimétrie et on obtient une courbe analogue à la figure 1. Il y a peu de variation de conductivité lorsque l'on passe d'une base à une autre.

Nous avons effectué les mesures potentiométriques à 25°C à l'aide d'un potentiomètre « Sargent » (S-30000) auquel on adjoint une électrode de référence (type KCl saturé) et une électrode spécifique des cations bivalents (« Orion », modèle 92-32). L'électrode est étalonnée à l'aide de solutions des chlorures des cations bivalents à étudier. La concentration de ces dernières solutions a été déterminée par titration potentiométrique des chlorures par du nitrate d'argent. Les sels de baryum, de strontium et de calcium des CMC sont obtenus par la neutralisation exacte de la

forme acide H-CMC ($c_p = 1{,}75 \cdot 10^{-3}$ équiv.l^{-1}) par des solutions de bases. Dans le cas du magnésium, nous neutralisons la solution de H-CMC par $Mg(OH)_2$ solide, et nous suivons la neutralisation au conductimètre. Pour chaque CMC et pour les différents contre-ions, nous déterminons la concentration en cations bivalents libres en se référant avant et après le dosage à une solution standard, cela afin de s'assurer de la stabilité de l'électrode. Nous effectuons deux à trois dosages sur chacune des solutions; ceci nous permet de conclure à une très bonne reproductibilité des mesures.

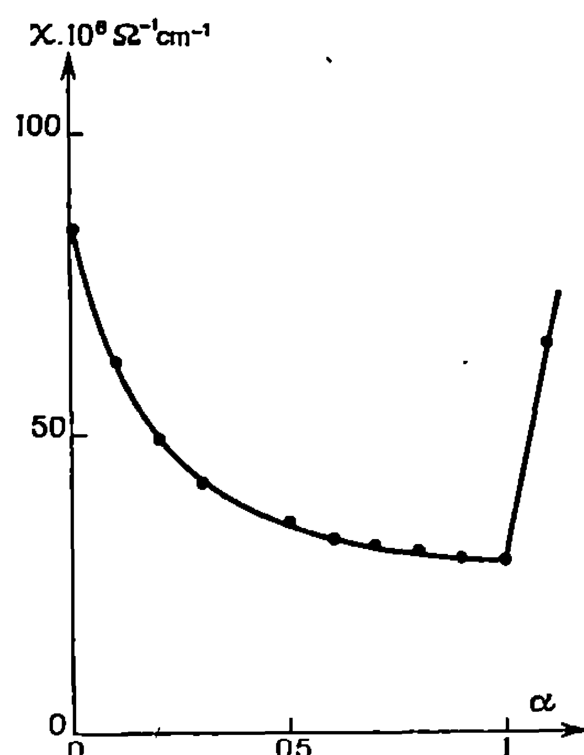


Fig. 1.

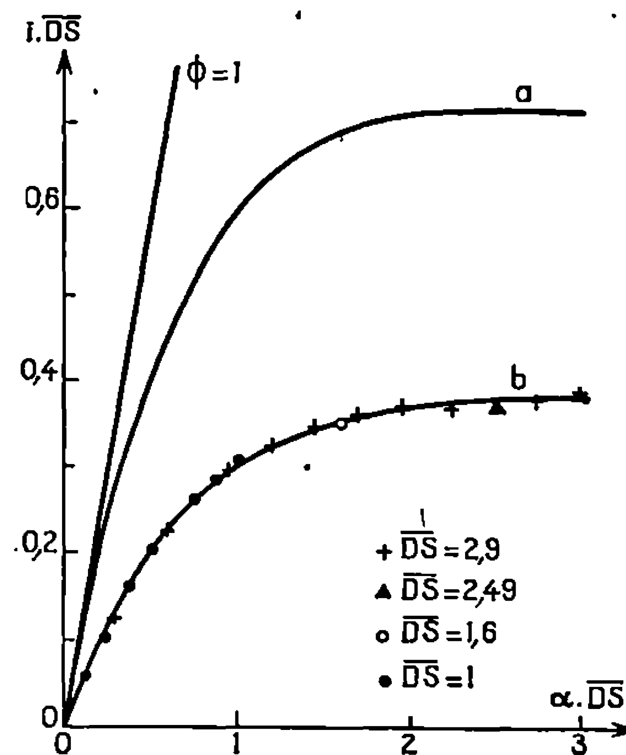


Fig. 2.

Fig. 1. — Dosage conductimétrique d'une solution d'acide H-CMC de $\overline{DS} = 2{,}49$ par une solution titrée de $Ba(OH)_2$.

Fig. 2. — Variation de $i.\overline{DS}$ en fonction de $\alpha.\overline{DS}$.
(*a*) contre-ion monovalent; (*b*) contre-ion bivalent.

L'expression suivante [(5), (6)] permet de rendre compte des valeurs de la conductivité spécifique des solutions :

$$10^3\chi = c_{H^+}(\lambda_{H^+} + \lambda_p) + \alpha c_p \Phi (\lambda_{c^{+2}} + \lambda_p), \tag{1}$$

λ_p, λ_{H^+} et $\lambda_{c^{+2}}$ sont respectivement les conductivités équivalentes du polyion (5), de l'ion H^+ et des cations bivalents; α est le degré de neutralisation et c_{H^+} la concentration en ions H^+ déterminée par potentiométrie. Les dosages conductimétriques nous permettent de calculer la fraction de sites totalement libres Φ (*fig.* 2). En fin de neutralisation ($\alpha > 0{,}8$), la conductivité est pratiquement constante et la concentration en ions H^+ négligeable; l'expression (1) se simplifie et permet de calculer Φ dans l'hypothèse où les ions bivalents bloquent deux sites ionisables de la chaîne

$$\chi = \frac{c_p \alpha \Phi (\lambda_p + \lambda_{c^{+2}})}{1000}. \tag{2}$$

Par potentiométrie, on détermine une concentration c de cations bivalents et on déduit $\Phi = c/c_p$. Les valeurs obtenues pour Φ à degré de neutralisation $\alpha = 1$ sont données dans le tableau suivant :

TABLEAU.

		Contre-ions.				
$\overline{DS}$.	Méthodes.	Mg^{+2}.	Ca^{+2}.	Sr^{+2}.	Ba^{+2}.	Erreur.
2,9..	Conductim.........	–	0,134	0,134	0,129	± 0,005
	Potentiom.........	0,140	0,140	0,135	0,130	± 0,010
2,49.	Conductim.........	–	0,145	0,150	0,145	± 0,005
	Potentiom.........	0,135	0,145	0,145	0,140	± 0,010
2,1.	Conductim.........	–	–	–	–	–
	Potentiom.........	0,165	0,170	0,180	0,180	± 0,010
1,6.	Conductim.........	–	0,205	0,210	0,210	± 0,005
	Potentiom.........	0,190	0,190	0,190	0,190	± 0,010
1.	Conductim.........	–	0,323	0,334	0,323	± 0,010
	Potentiom.........	0,300	0,305	0,280	0,297	± 0,015

D'après ces résultats, on peut affirmer que les deux techniques utilisées donnent des valeurs concordantes pour la fraction équivalente d'ions compensateurs libres. Comme dans le cas des ions monovalents [(7), (8)], nous ne retrouvons pas de différences significatives pour l'association des différents cations; néanmoins, le degré d'association est beaucoup plus élevé pour les ions bivalents. Nous pouvons, par analogie avec le cas des ions monovalents, calculer l'ionisation effective $i = \alpha\Phi$ et tracer les variations de $i.\overline{DS}$ en fonction de $\alpha.\overline{DS}$ (*fig.* 2, *a* et *b*). Comme dans le cas des ions monovalents (*a*), nous remarquons que les points (*b*) se trouvent sur une même courbe quel que soit le $\overline{DS}$, et que l'ionisation effective tend vers une limite à partir d'une densité de charge $\alpha.\overline{DS}$ environ 1,5. Ce comportement est en faveur d'une association de type purement électrostatique dans les systèmes CMC-ions bivalents.

(*) Séance du 19 octobre 1970.
(1) KOTLIAR et MORAWETZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3692.
(2) WALL et GILL, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 1128.
(3) GREGOR, LUTTINGER et LOEBL, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 34.
(4) G. HUDRY-CLERGEON, *Thèse Doctorat Spécialité Sciences*, Grenoble, 1965.
(5) M. MILAS, *Thèse Doctorat Spécialité Sciences*, Grenoble, 1969.
(6) Z. WOJTCZAK, *Roczini Chemi. Ann. Soc. Chim. Polonorum*, 42, 1968, p. 1319.
(7) M. RINAUDO et M. MILAS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1190.
(8) M. RINAUDO et M. MILAS, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1489.

(*Faculté des Sciences,*
Centre de Recherches
sur les Macromolécules végétales,
Cedex 53,
38-*Grenoble-Gare,*
Isère.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Stabilité en solution aqueuse et composition à l'état solide des complexes cuivriques de l'acide pyridine-2.4 dicarboxylique.* Note (*) de MM. **Robert Fournaise** et **Christian Petitfaux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'acide pyridine-2.4 dicarboxylique H_2L forme, en présence d'ions Cu^{2+}, six complexes stables suivant le pH et le rapport Cu^{2+}/complexant des solutions préparées.

La polarographie et la spectrophotométrie d'absorption ont permis de mettre en évidence les ions $[CuL(OH)_2]^{=}$, $[CuL_2]^{=}$, $[CuL_3]^{4-}$, $[CuL_4]^{6-}$ et de calculer les constantes de formation des trois premiers. En milieu acide, les composés insolubles obtenus ont pour formules $[Cu(HL)_2]$, $2 H_2O$ et $[CuL_2]_n Cu_n$, $5n H_2O$. Ces solides ainsi que les sels sodique et ammonique de l'ion $[CuL_2]^{=}$ ont été analysés par thermogravimétrie.

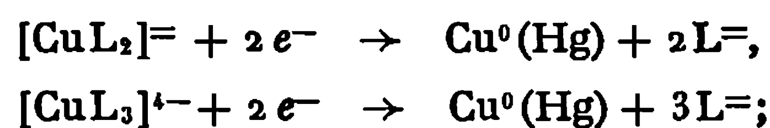
D'une manière identique à l'acide pyridine-2.3 dicarboxylique [1] et contrairement à l'acide pyridine-2.6 dicarboxylique [2], l'acide pyridine-2.4 dicarboxylique ou acide lutidique H_2L donne en présence d'ions cuivriques des composés particulièrement insolubles en milieu acide. La détermination de la structure et de la stabilité des complexes formés en solution aqueuse n'est possible que pour des valeurs du pH supérieures à 3,80. La polarographie et la spectrophotométrie d'absorption sont les deux principales méthodes utilisées.

La réduction à l'électrode à goutte de mercure de solutions contenant $CuSO_4$ et l'acide pyridine-2.4 dicarboxylique dans le rapport 1/20 avec KNO_3 0,5 M comme électrolyte de support s'effectue en une seule étape biélectronique et de manière réversible. La courbe de variation du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ en fonction du pH, d'une part (*fig.* 1) et de la concentration en complexant, d'autre part (*fig.* 2) permettent de déterminer la formule des différents complexes [3] à condition de connaître la nature de la forme complexante stable en fonction du pH. La mesure préliminaire des trois constantes d'acidité du complexant dans les conditions expérimentales de notre étude polarographique (20°C et $\mu = 0,5$) donne $pK_2 = 2,11^5$ et $pK_3 = 4,73$ pour la neutralisation de chacun des deux protons ionisables de la molécule complexante alors que pK_1 résultant de l'addition d'un proton sur la forme neutre est probablement inférieur à 0,5.

Dans ces conditions les résultats expérimentaux des figures 1 et 2 prouvent l'existence de trois complexes. En effet :

— de pH 6 à 11, le complexant libre est sous la forme anionique $L^{=}$ alors que la réduction ne libère pas de protons. D'autre part, dans cette zone de pH le rapport $Cu^{2+}/L^{=}$ égal à 1/2 jusqu'à une concentration en complexant de $2,5.10^{-2}$ M devient égal à 1/3 pour un excès de complexant

plus grand (*fig.* 2 à pH 10). Les deux complexes ainsi mis en évidence ont pour formules $[CuL_2]^{=}$ et $[CuL_3]^{4-}$. Ils sont réduits suivant les équations



$$[CuL_2]^{=} + 2e^- \rightarrow Cu^0(Hg) + 2L^{=},$$
$$[CuL_3]^{4-} + 2e^- \rightarrow Cu^0(Hg) + 3L^{=};$$

— de pH 3,80 à 6, on retrouve le complexe $[CuL_2]^{2-}$: Le complexant étant maintenant en équilibre entre les formes HL^- et $L^{=}$($pK_3 = 4,73$), il faut corriger la courbe expérimentale $E_{1/2} = f(pH)$ en portant en abscisse la quantité $-\log(K_3 + |H_3O^+|)$. La droite obtenue (*fig.* 1) corres-

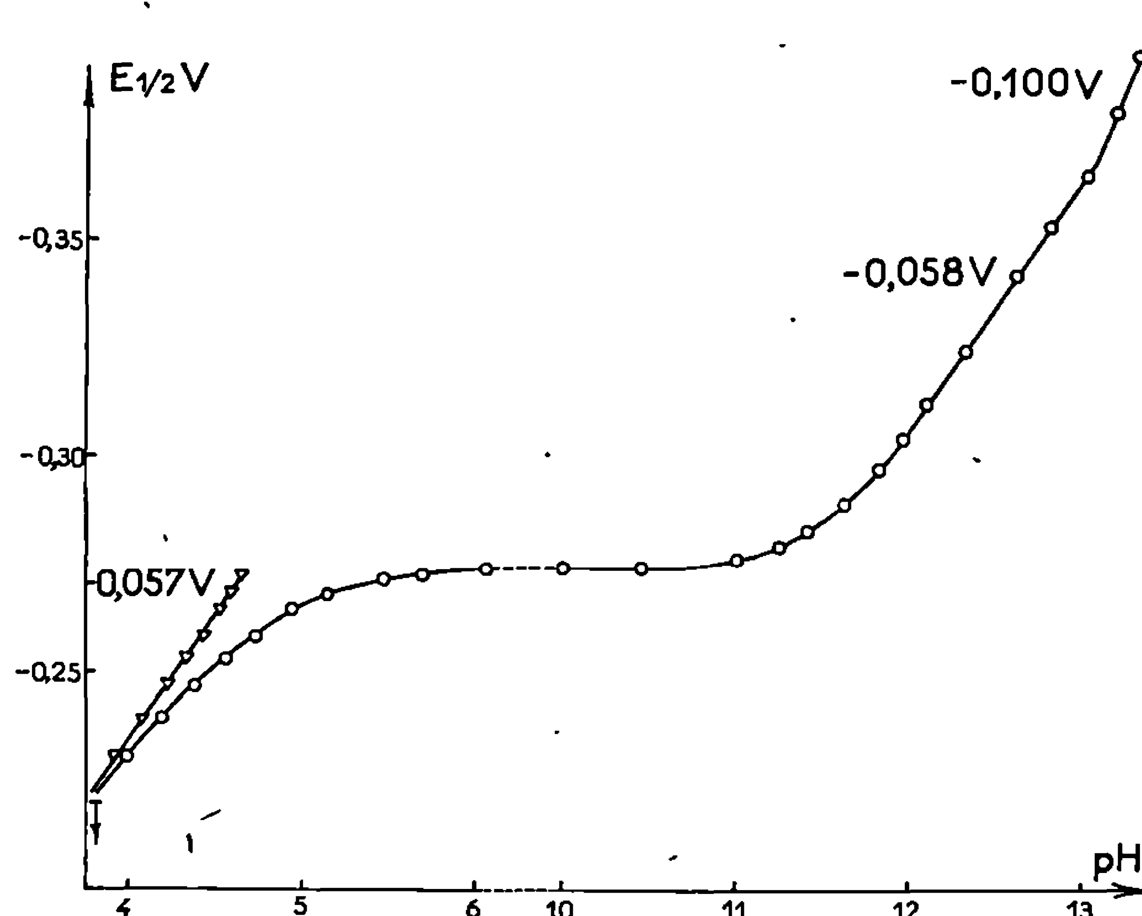
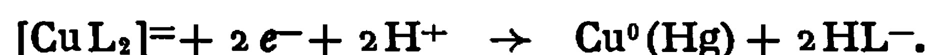


Fig. 1.

pond bien à la consommation de deux protons pour donner la forme libre HL^-. L'équation de réduction devient



$$[CuL_2]^{=} + 2e^- + 2H^+ \rightarrow Cu^0(Hg) + 2HL^-.$$

La plus faible solubilité de la forme HL^- à ces pH ne permet pas d'atteindre le domaine d'existence éventuelle de l'ion $[CuL_3]^{4-}$ (*fig.* 2, pH 4,25);

— de pH 11,8 à 13, la pente égale à — 0,058 V implique la libération de deux ions hydroxyles lors de la réduction. Le premier tronçon de la courbe à pH 12,2 montre que le rapport $Cu^{2+}/L^{=}$ est égal à 1 pour les concentrations voisines de celle de notre étude à pH variable (pente de 0,030 V à pH 12,2). L'équation de réaction s'écrit



$$[CuL(OH)_2]^{=} + 2e^- \rightarrow Cu^0(Hg) + L^{=} + 2OH^-.$$

L'augmentation de la pente observée, lorsque la concentration en complexant croît (*fig.* 2, pH 12,2), permet de retrouver successivement les

complexes $[CuL_2]^{=}$ et $[CuL_3]^{4-}$. Leur formation nécessite ici un excès de complexant plus important qu'à pH 10, car il faut maintenant déplacer les ions OH^- du complexe 1/1;

— pour les pH supérieurs à 13, la pente de l'ordre de — 0,100 V correspond à la formation des ions cuprates $Cu(OH)_4^{=}$.

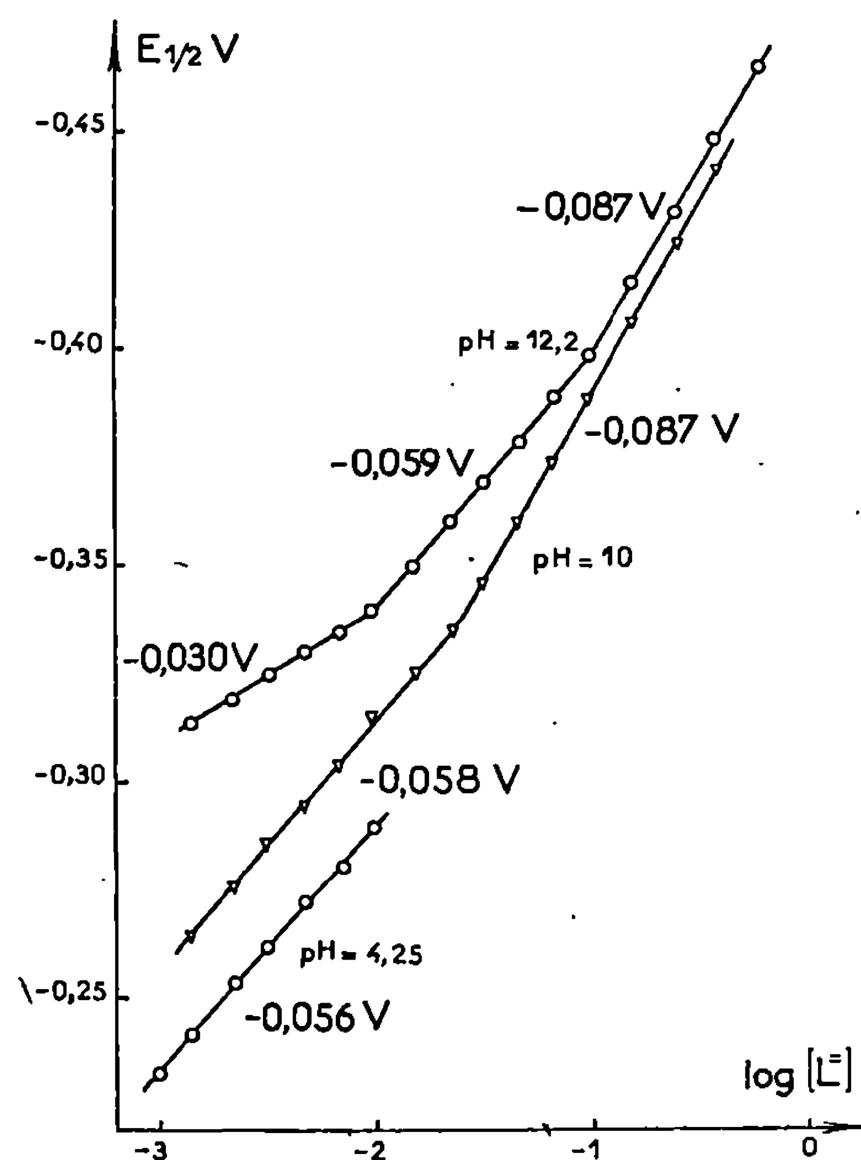


Fig. 2.

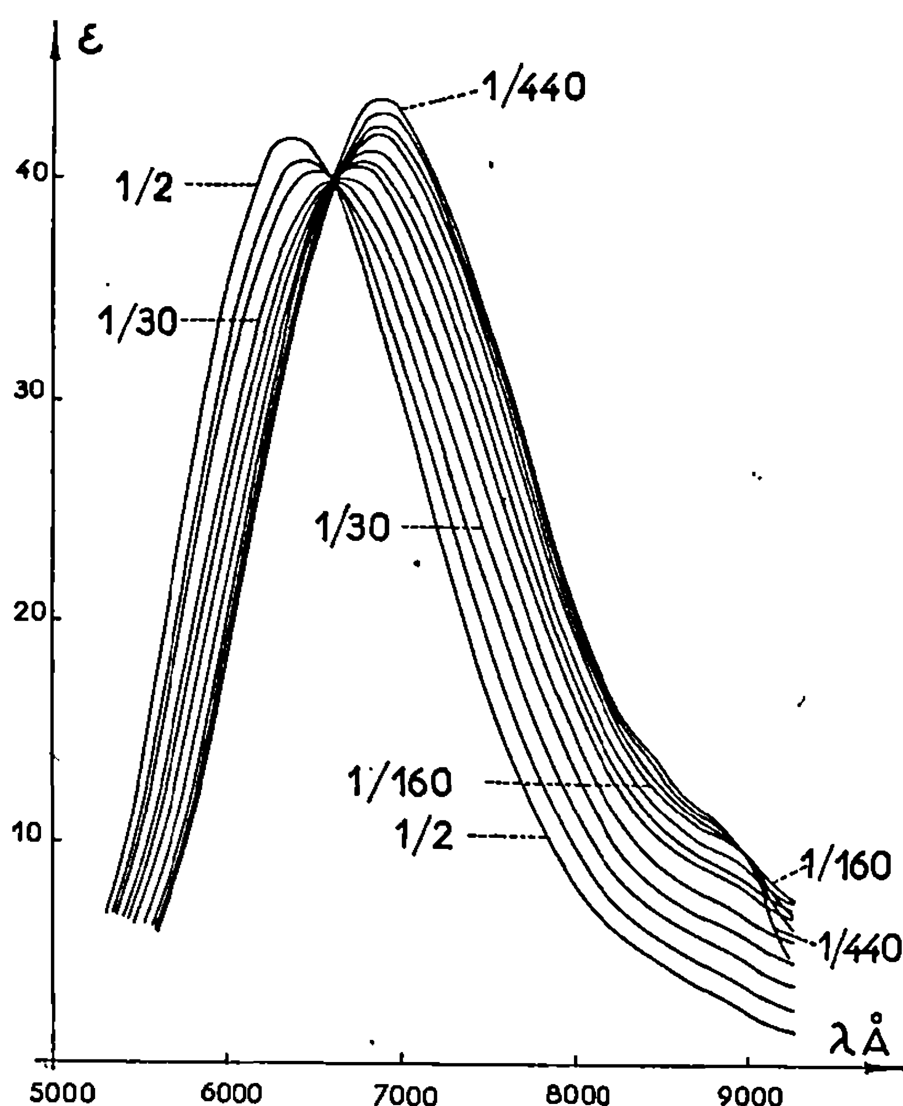


Fig. 3.

La méthode de Lingane [4] permet d'évaluer les constantes de formation de ces trois complexes :

pour $[CuL_2]^{=}$: $\log\beta_2 = 14,5$,
pour $[CuL_3]^{4-}$: $\log\beta_3 = 16,0$,

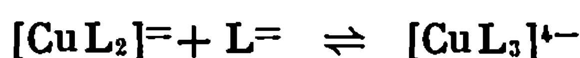
et

pour $[CuL(OH)_2]^{=}$: $\log K = 16,6^5$,

en utilisant pour le produit ionique de l'eau la valeur $pK_e = 13,90$ mesurée par Harned et Hamer [5] dans les mêmes conditions de température et de force ionique.

L'étude des spectres d'absorption obtenus à pH 10,1 (*fig.* 3), pour des solutions de rapport $Cu^{2+}/L^{=}$ variant de 1/2 à 1/440 confirme l'existence des complexes $[CuL_2]^{=}$ et $[CuL_3]^{4-}$ et conduit à envisager la formation de l'ion $[CuL_4]^{6-}$. Alors que le point isobestique observé à $\lambda = 6600$ Å correspond à l'équilibre entre les complexes 1/2 et 1/3, celui situé à $\lambda = 8950$ Å et obtenu pour des rapports plus petits indique l'existence d'un composé $[CuL_4]^{6-}$ plus riche en complexant. Ce dernier n'avait pu être mis en

évidence par polarographie à pH 10 car les vagues de réduction devenaient irréversibles aux très grandes concentrations en complexant. Nous avons calculé la constante K_3 de l'équilibre



$$[CuL_2]^{=} + L^{=} \rightleftharpoons [CuL_3]^{4-}$$

à la longueur d'onde $\lambda = 8950$ Å où les coefficients d'extinction des complexes 1/3 et 1/4 sont égaux. Nos résultats donnent $\log K_3 = 1{,}4$, valeur en bon accord avec celle que l'on peut déduire des mesures polarographiques ($\log K_3 = 1{,}5$), compte tenu du faible écart entre les coefficients d'extinction ε_2 et ε_3 à la longueur d'onde du point isobestique.

L'étude qualitative des courbes de neutralisation pH métrique de solutions hétérogènes, préparées pour différents rapports Cu^{2+}/complexant, montrent la formation en milieu acide de deux complexes insolubles respectivement 1/1 et 1/2 et confirme accessoirement l'existence de l'ion $[CuL_2]^{=}$, totalement formé par élévation du pH.

L'analyse thermogravimétrique de ces deux solides permet de leur attribuer respectivement les formules



$$[CuL], 2{,}5\,H_2O \quad \text{et} \quad [Cu(HL)_2], 2\,H_2O.$$

Nous avons également préparé les sels de l'ion complexe $[CuL_2]^{=}$: Le sel disodique précipite avec 3 molécules d'eau et le diammonique avec 2. Les spectres infrarouges de ces solides confirment la présence d'une fonction acide non ionisée uniquement pour le complexe $[Cu(HL)_2]^0$. En effet, seul le spectre infrarouge de ce composé présente une bande intense à 1705 cm^{-1}, caractéristique de la présence d'une fonction acide non ionisée.

Le solide de formule globale [CuL], 2,5 H_2O, qui présente un hydrate intermédiaire à 1 H_2O et ne possède pas de molécules d'eau de constitution, cristallise sans anion alors que son spectre infrarouge prouve que ses fonctions acides sont toutes deux ionisées. Ces résultats nous obligent à envisager pour ce composé une formule du type $[CuL_2]_nCu_n$, $5n\,H_2O$, formule identique à celle du solide de rapport 1/1 de l'acide pyridine-2.3 dicarboxylique [1].

(*) Séance du 19 octobre 1970.

(1) PETITFAUX et FOURNAISE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2081.
(2) FAUCHERRE, PETITFAUX et CHARLIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1091.
(3) SOUCHAY et FAUCHERRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 529.
(4) LINGANE, *Chem. Rev.*, 29, 1941, p. 1.
(5) HARNED et HAMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1937, p. 4496.

(*Laboratoire de Chimie minérale II,*
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse,
51-*Reims, Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés d'un phosphure ternaire de lithium et de béryllium.* Note (*) de MM. **Abdallah El Maslout** et **Charles Gleitzer**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un nouveau phosphure ternaire LiBeP a été préparé à 660°C à partir de Li_3P et Be_3P_2. Sa structure dérive de celle de Be_3P_2 par déformation quadratique ($a = 10,24$ Å et $c = 12,06$ Å), et introduction de lithium dans les sites tétraédriques vides.

Dans la série des phosphures ternaires associant le lithium à un autre métal de type LiMeP, les travaux de Nowotny (1) et de Juza [(2), (3), (4)] ne signalent qu'un seul phosphure contenant un métal de la colonne II A : LiMgP. Un nouveau produit de ce type LiBeP a été préparé à partir des phosphures binaires Li_3P et Be_3P_2.

Li_3P est préparé par réaction de phosphore rouge sur du lithium métallique : les quantités théoriques des deux réactifs sont placées dans un creuset d'acier inoxydable; après un premier chauffage progressif jusqu'à 500°C, en ampoule scellée, le produit de la réaction est broyé puis soumis à un deuxième traitement à 550°C. Le phosphure de lithium est hexagonal comme Na_3As [(4), (5)] avec les paramètres suivants : $a = 4,25_4$ Å; $c = 7,59_2$ Å.

La synthèse de Be_3P_2 est faite en présence d'un excès de phosphore par plusieurs traitements du mélange à 700°C suivis chaque fois d'un broyage. L'excès de phosphore est éliminé par sublimation. Le phosphure de béryllium est cubique avec un paramètre $a = 10,17$ Å.

La réaction entre Li_3P et Be_3P_2 a été suivie par analyse radiocristallographique : encore très lente à 500°C, elle est pratiquement totale en 24 h à 600°C et en 10 h à 660°C.

En faisant varier le rapport $x = Li/Be$ nous avons constaté uniquement la phase LiBeP pour des valeurs de x compris entre 0,75 et 1,20; dans ce domaine on n'observe pas de variations de paramètres.

Le diagramme de diffraction a pu être indexé dans le système quadratique avec $a = 10,24$ Å; $c = 12,03$ Å et $c/a = 1,175$. La densité mesurée est de $1,98_7$. Elle correspond à 32 motifs par maille pour une densité théorique $1,97_2$.

LiBeP, en effet, n'a donc pas la même structure que les nitrures, phosphures et arséniures de formule générale $(Li, Me)_2X$ ($X = N, P, As$) qui, pour la plupart, cristallisent dans un système cubique type antifluorine (6). Sa structure est également différente des nitrures ternaires du lithium et d'un alcalino-terreux [(7), (8)].

Nous avons pu proposer l'indexation précédente en observant que la maille structurale de Be_3P_2 est constituée essentiellement par un empilement cubique à faces centrées de 32 atomes de phosphore (9). De même que dans le cas des spinelles où intervient le même empilement d'atomes

d'oxygène, les raies (222), (400) et (440) qui dépendent essentiellement du facteur de diffusion atomique de l'anion sont dans ce cas les plus intenses ([10]). En remarquant d'autre part, que l'on retrouve dans le cliché de LiBeP des raies de forte intensité correspondant à des distances inter-réticulaires très voisines de celles des raies (222), (400) et (440) de Be_3P_2, et compte tenu des facteurs de diffusion très faibles du lithium et du béryllium et de leurs rayons ioniques relativement petits, nous avons attribué la présence de ces raies à l'existence dans le réseau de LiBeP d'un empilement de phosphore très voisin de celui de Be_3P_2. Le dédoublement des raies (400) et (440) indique une expansion selon l'axe (001), qui doit provenir du remplissage par le lithium des sites de Be vacants dans le réseau de Be_3P_2. L'ensemble du cliché a pu être indexé à l'aide de cette hypothèse.

N°	h k l.	d_{mes} (Å).	d_{calc} (Å).	I.
1.........	0 0 2	6,00	6,03	m
2.........	2 2 2	3,108	3,110	FF
3.........	0 0 4	3,016	3,018	m
4.........	4 0 0	2,560	2,560	F
5.........	2 2 4	2,310	2,320	m
6.........	4 0 4	1,945	1,948	F
7.........	4 4 0	1,807	1,801	m
8.........	2 2 6	1,760	1,755	m
9.........	4 0 6	1,575	1,578	f
10.........	6 2 2	1,561	1,563	m
11.........	4 4 4	1,550	1,550	f

Les dosages de lithium, béryllium et phosphore sur le produit après réaction permettent de confirmer la formule LiBeP (calculé % : Li 14,8; Be 19,2 et P 66,0; trouvé % : Li 14,2; Be 18,9 et P 65,5).

Ce phosphure ternaire est un produit ocre brun, il est très sensible à l'humidité avec dégagement de phosphures d'hydrogène, il provoque une explosion au contact d'acide nitrique concentré. Sa mise en solution ne peut être faite qu'après une oxydation ménagée par des vapeurs nitreuses.

(*) Séance du 2 novembre 1970.
([1]) H. NOWOTNY et K. BACHMAYER, *Monatsh. Chem.*, 81, 1950, p. 488.
([2]) R. JUZA et T. BOHMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 308, 1961, p. 159.
([3]) R. JUZA et W. UPHOFF, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 297, 1958, p. 227.
([4]) R. JUZA et K. LANGER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 361, 1968, p. 58.
([5]) G. BRAUER et E. ZINTH, *Z. Phys. Chem.*, Abt. B, 37, 1937, p. 323.
([6]) R. JUZA, K. LANGER et K. VON BENDA, *Angew. Chem.*, 80, 1968, p. 373.
([7]) J. F. BRICE, J. P. MOTTE et R. STREIFF, *Comptes rendus*, série C, 269, 1969, p. 910.
([8]) J. F. BRICE, J. P. MOTTE et J. AUBRY, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1658.
([9]) M. V. STACKELBERG et R. PAULUS, *Z. Phys. Chem.*, 22 (B), 1933, p. 305.
([10]) A. M. LEJUS, *Thèse*, Paris, 1964.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide associé au C. N. R. S., Service de Chimie minérale, 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'une nouvelle phase cubique à faces centrées des molybdites IV de lanthanides lourds à haute température.* Note (*) de MM. **Philippe-Henri Hubert** et **René A. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

En effectuant des réactions entre les oxydes MoO_2 et Ln_2O_3 à des températures comprises entre 1350 et 1600°C sous vide secondaire, on réalise la synthèse de nouvelles phases cubiques $Ln_2Mo_{2,5}O_8$ pour les lanthanides lourds (du Sm au Lu sauf Eu). Les paramètres de ces réseaux sont inférieurs à ceux des phases $Ln_3Mo_2O_{10}$ précédemment décrites. Les lanthanides intermédiaires (Sm, Gd, Tb) peuvent former les deux types de réseaux.

Une étude comparative sommaire des molybdites lanthanidiques publiée par l'un de nous [1] révélait l'existence de phases cubiques à faces centrées pour huit éléments (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) dont la structure avait été plus particulièrement étudiée pour la phase $La_3Mo_2O_{10}$ [2] et dont le domaine d'existence très étendu pour les lanthanides légers (du La au Nd) devenait de plus en plus étroit lorsqu'on se rapprochait du terbium. Il avait été également signalé que le monomolybdite Ln_2MoO_5 caractérisé pour l'yttrium dès 1964 [3] se retrouvait pour les lanthanides lourds (du Sm au Lu). Ayant depuis perfectionné nos techniques expérimentales et en particulier grâce à des réactions effectuées à plus haute température que précédemment, nous avons pu mettre en évidence une nouvelle série de réseaux cubiques pour les molybdites IV de lanthanides lourds (du Sm au Lu sauf Eu) de composition $Ln_2Mo_{2,5}O_8$ (Ln_2O_3-2,5MoO_2). Le paramètre de ces nouveaux réseaux a été déterminé et leur structure est actuellement en cours d'étude.

Au fur et à mesure que le poids atomique du lanthanide augmente, la réaction de son oxyde avec le bioxyde MoO_2 devient plus difficile; aussi lorsqu'on limite la température de chauffage sous vide secondaire à 1300°C pour éviter une volatilisation ou une décomposition importante comme dans nos premières expériences [1], on aboutit à des réactions incomplètes. Il nous a donc fallu porter nos mélanges réactionnels à températures supérieures à 1400°C, atteignant même 1600°C dans le cas du lutécium pour voir apparaître les réseaux cubiques de composition $Ln_2Mo_{2,5}O_8$, l'analyse du produit formé étant alors indispensable pour apprécier l'importance et la nature des phases volatilisées à ces températures.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus peut être schématisé ainsi :

Molybdites des lanthanides légers (La, Ce, Pr, Nd). — Pour un très large domaine de composition autour de $Ln_3Mo_2O_{10}$ se forme seulement la phase

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'une nouvelle phase cubique à faces centrées des molybdites IV de lanthanides lourds à haute température.* Note (*) de MM. **Philippe-Henri Hubert** et **René A. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

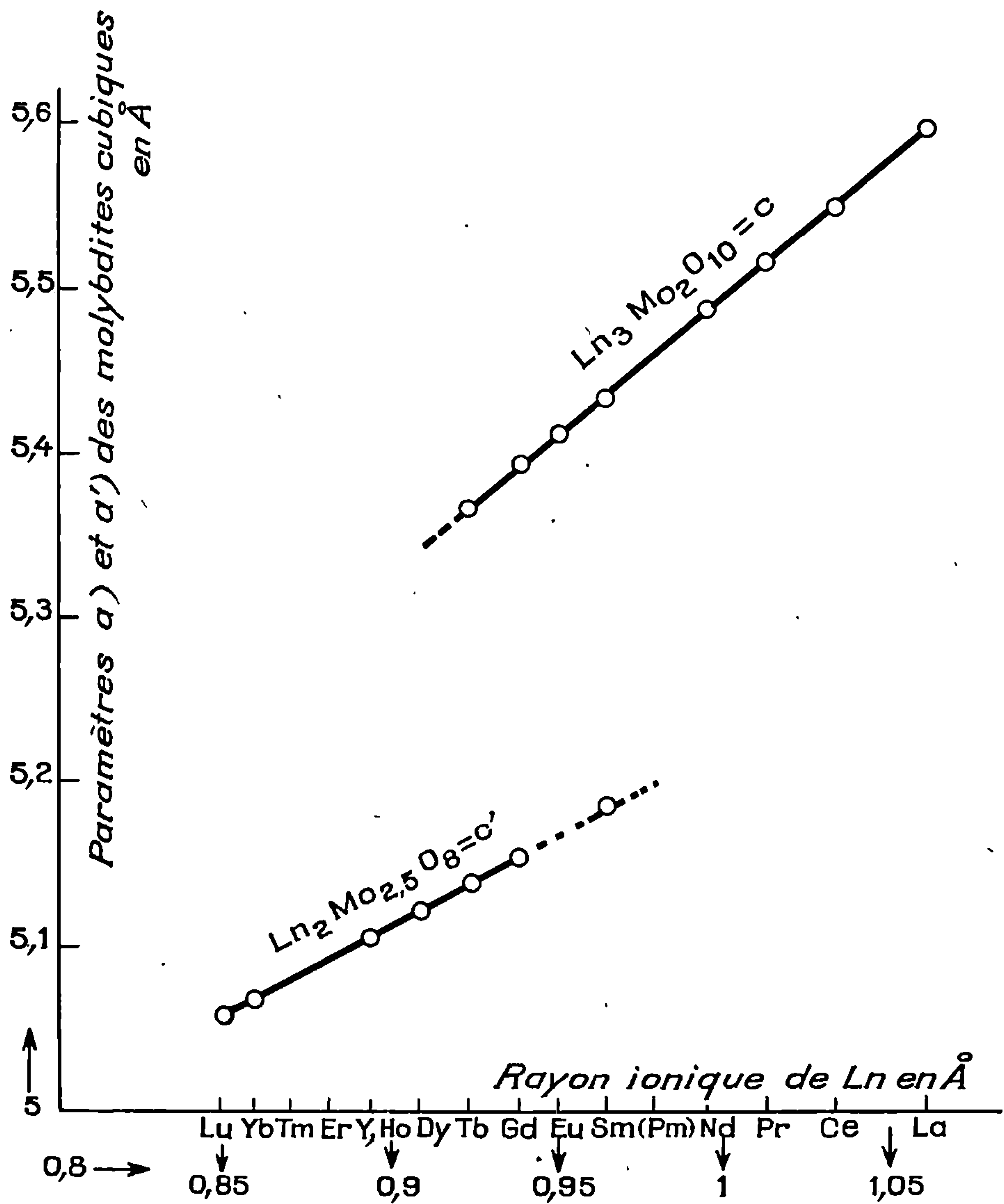
En effectuant des réactions entre les oxydes MoO_2 et Ln_2O_3 à des températures comprises entre 1350 et 1600°C sous vide secondaire, on réalise la synthèse de nouvelles phases cubiques $Ln_2Mo_{2,5}O_8$ pour les lanthanides lourds (du Sm au Lu sauf Eu). Les paramètres de ces réseaux sont inférieurs à ceux des phases $Ln_3Mo_2O_{10}$ précédemment décrites. Les lanthanides intermédiaires (Sm, Gd, Tb) peuvent former les deux types de réseaux.

Une étude comparative sommaire des molybdites lanthanidiques publiée par l'un de nous [1] révélait l'existence de phases cubiques à faces centrées pour huit éléments (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) dont la structure avait été plus particulièrement étudiée pour la phase $La_3Mo_2O_{10}$ [2] et dont le domaine d'existence très étendu pour les lanthanides légers (du La au Nd) devenait de plus en plus étroit lorsqu'on se rapprochait du terbium. Il avait été également signalé que le monomolybdite Ln_2MoO_5 caractérisé pour l'yttrium dès 1964 [3] se retrouvait pour les lanthanides lourds (du Sm au Lu). Ayant depuis perfectionné nos techniques expérimentales et en particulier grâce à des réactions effectuées à plus haute température que précédemment, nous avons pu mettre en évidence une nouvelle série de réseaux cubiques pour les molybdites IV de lanthanides lourds (du Sm au Lu sauf Eu) de composition $Ln_2Mo_{2,5}O_8$ (Ln_2O_3-2,5MoO_2). Le paramètre de ces nouveaux réseaux a été déterminé et leur structure est actuellement en cours d'étude.

Au fur et à mesure que le poids atomique du lanthanide augmente, la réaction de son oxyde avec le bioxyde MoO_2 devient plus difficile; aussi lorsqu'on limite la température de chauffage sous vide secondaire à 1300°C pour éviter une volatilisation ou une décomposition importante comme dans nos premières expériences [1], on aboutit à des réactions incomplètes. Il nous a donc fallu porter nos mélanges réactionnels à températures supérieures à 1400°C, atteignant même 1600°C dans le cas du lutécium pour voir apparaître les réseaux cubiques de composition $Ln_2Mo_{2,5}O_8$, l'analyse du produit formé étant alors indispensable pour apprécier l'importance et la nature des phases volatilisées à ces températures.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus peut être schématisé ainsi :

Molybdites des lanthanides légers (La, Ce, Pr, Nd). — Pour un très large domaine de composition autour de $Ln_3Mo_2O_{10}$ se forme seulement la phase



cubique C déjà signalée et dont le paramètre *a* figurant dans le tableau résulte de déterminations plus précises que celles que nous avions pu faire antérieurement.

TABLEAU.

Ln^{3+}.....	La.	Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Eu.
r (Å)..........	1,061	1,034	1,013	0,995	0,965	0,950
a (Å).........	5,60	5,55	5,515	5,485	5,435	5,41
a' (Å).........	–	–	–	–	5,182	–
Ln^{3+}.....	Gd.	Tb.	Dy.	Y.	Yb.	Lu.
r (Å)..........	0,938	0,923	0,908	0,893	0,858	0,848
a (Å)..........	5,39	5,365	–	–	–	–
a' (Å).........	5,154	5,138	5,12	5,105	5,07	5,06

Molybdites des lanthanides lourds (Dy-Y-Yb-Lu). — Existence d'une nouvelle phase cubique C′ de composition $Ln_2Mo_{2,5}O_8$ dont le paramètre *a′* (tableau) est notablement plus faible que celui de la phase C. Cette dernière phase C ne se forme d'ailleurs pas pour ces lanthanides.

Molybdites des lanthanides intermédiaires (Sm, Gd, Tb). — Suivant la composition, on observe, soit la phase cubique C, soit la phase cubique C′, soit le mélange hétérogène de ces deux phases.

Dans le cas particulier de l'europium, la phase cubique C existe toujours, mais le molybdite $Eu_2Mo_{2,5}O_8$ n'est plus cubique et son spectre est très voisin de celui que nous avions attribué à $EuMoO_4$ [1] obtenu alors à température trop basse.

Il est également probable que, dans le cas du dysprosium, la phase C puisse aussi se former et nous avons effectivement aperçu sur nos clichés des raies faibles pouvant lui être attribuées, mais ce point demanderait à être précisé.

Nous noterons également que la phase non cubique du monomolybdite Ln_2MoO_5 (observée du samarium au lutécium, comme c'est le cas pour la phase C′) semble toujours apparaître la première au cours de la réaction et qu'elle se transforme d'autant plus difficilement dans la phase cubique finale que le lanthanide est moins basique.

Le graphique ci-joint représentant la variation parfaitement linéaire des paramètres *a* et *a′* des molybdites cubiques en fonction des rayons ioniques des lanthanides permettrait de prévoir très exactement par interpolation ceux des réseaux cubiques lanthanidiques que nous n'avons pas étudiés (Pm, Ho, Er, Tm).

Nous remarquerons enfin que la valeur anormalement faible de *a* que nous avions indiquée dans notre précédente Note [1] pour le molybdite de gadolinium correspond en fait à celle de la phase C′ obtenue alors par hasard et non pas à celle de la phase C obtenue depuis et dont la valeur $a = 5,39$ n'accuse plus aucune anomalie.

(*) Séance du 19 octobre 1970.

(1) Ph.-H. Hubert, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1611.
(2) Ph.-H. Hubert, P. Michel et C. Vincent, *Comptes rendus* 269, série C, 1969, p. 1287.
(3) Ph.-H. Hubert, *Comptes rendus* 259, 1964, p. 2238.

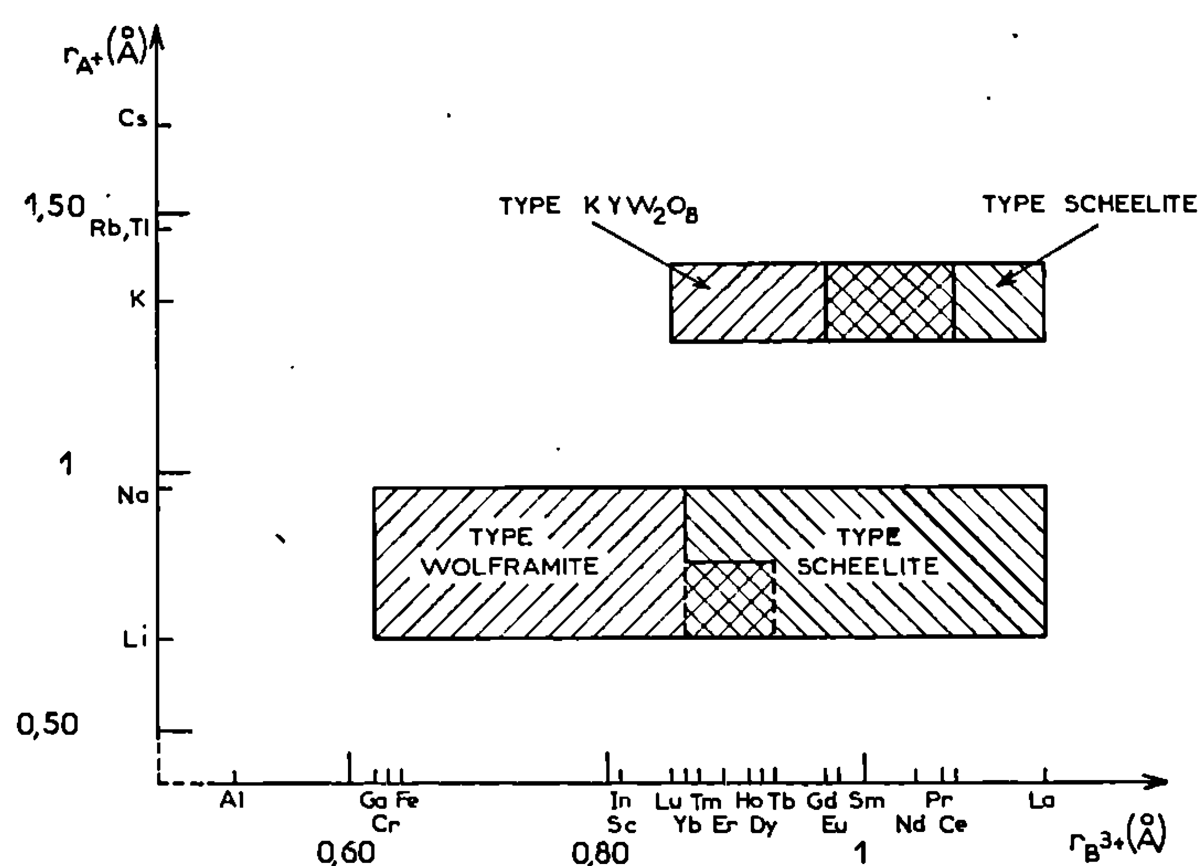
(*Chaire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre* 1918, *69-Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouvelles phases oxygénées de type pyrochlore lacunaire.* Note (*) de MM. **Gilles Le Flem** et **Roger Salmon**, présentée par M. Henri Moureau.

Une nouvelle famille de composés de formule générale $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$ a été préparée pour les éléments A = K, Rb, Cs, Tl et B = Al, Ga, Cr, Fe. Leur structure dérive de la structure pyrochlore (groupe d'espace $Fd3m$, O_h^7). Les caractères cristallographiques et la distribution des cations A^+ ont été précisés.

Les tungstates doubles de formule ABW_2O_8 cristallisent dans divers types structuraux [(1) à (7)] qui sont liés aux dimensions respectives des ions A^+ et B^{3+} (*fig.*).

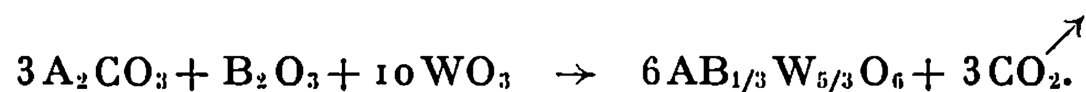
Aucune étude ne portait jusqu'ici sur la nature des phases obtenues lorsqu'un ion de grande taille tel le potassium, le rubidium, le césium ou le



thallium coexiste avec un ion trivalent beaucoup plus petit, tel l'aluminium, le gallium, le chrome ou le fer.

En fait, nos tentatives pour préparer des phases de type ABW_2O_8 pour ces éléments sont restées sans succès. Mais pour tous les couples A-B indiqués au tableau I nous avons identifié dans les produits de réaction une phase cubique de structure pyrochlore. Une étude systématique a montré qu'elle répondait à la formule générale $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$ pour laquelle elle a pu être isolée.

Les phases $AB_{1/3}W_{5/3}O_6$ ont été obtenues en faisant réagir, sous courant d'oxygène, en proportions stœchiométriques, le carbonate alcalin sur un mélange d'anhydride tungstique WO_3 et d'oxyde trivalent B_2O_3 suivant la réaction



$$3A_2CO_3 + B_2O_3 + 10WO_3 \rightarrow 6AB_{1/3}W_{5/3}O_6 + 3CO_2 \nearrow.$$

Lorsque A = K, Rb, Cs la réaction est totale après deux traitements thermiques de 15 h à 750°C suivis d'une trempe. Lorsque A est le thallium le premier traitement a lieu à 550°C, de manière à amorcer la réaction sans pour autant occasionner un départ de Tl_2O.

L'hygroscopicité des phases obtenues exige une atmosphère rigoureusement anhydre. Le tableau I donne les caractères cristallographiques des phases obtenues.

TABLEAU I.

$AB_{1/3}W_{5/3}O_6$.	a (± 0,005) Å.	d_{calc}.	d_{exp} (± 0,03).
$KAl_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,169	5,69	5,65
$KCr_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,227	5,70	5,65
$KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,252	5,67	5,64
$RbAl_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,176	6,28	6,26
$RbGa_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,223	6,36	–
$RbCr_{1/3}W_{5/3}O_6$ (*)	10,232	6,28	6,20
$RbFe_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,256	6,24	6,18
$CsAl_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,189	6,83	6,78
$CsGa_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,238	6,91	–
$CsCr_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,264	6,79	6,76
$CsFe_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,289	6,75	6,72
$TlGa_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,224	7,83	–
$TlCr_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,234	7,73	7,68
$TlFe_{1/3}W_{5/3}O_6$	10,264	7,68	7,64

(*) Cette phase a également été isolée par A. Deschanvres et coll. [9].

Elles appartiennent toutes au type pyrochlore lacunaire de formule générale AB_2O_6 (groupe spatial $Fd3m$, O_h^7, Z = 8). Le réseau comporte un squelette tridimensionnel constitué d'octaèdres (BO_6) plus ou moins déformés liés par leurs sommets de manière à former des tunnels distordus à section hexagonale. Au sein de ces tunnels deux types de sites sont susceptibles d'accueillir les cations A, qui sont plus gros que les cations B :

1° le premier est situé au centre d'un hexagone gauche oxygéné (positions 16 d);

2° le second est placé au centre d'un tétraèdre constitué par 4 atomes situés en (16 d) (positions 8 b).

Les tailles maximales des ions susceptibles d'occuper ces sites sont respectivement de 1,30 et 1,80 Å [8]. On peut donc s'attendre à ce que le rubidium (r_{Rb^+} = 1,47 Å), le césium (r_{Cs^+} = 1,67 Å) et le thallium (r_{Tl^+} = 1,47 Å) se placent en (8 b), le potassium (r_{K^+} = 1,33 Å) ayant théoriquement la possibilité d'occuper les deux types de sites.

Mais de Pape et coll. [8] ayant montré sur des phases isotypes de formule $AMM'X_6$ que l'élément alcalin, quelle que soit sa taille, pouvait occuper les deux types de sites, nous avons effectué les calculs des distributions

cationiques pour toutes les phases $ACr_{1/3}W_{5/3}O_6$ (A = K, Rb, Cs, Tl) en formulant les deux hypothèses simplificatrices suivantes :

1° les ions Cr^{3+} et W^{6+} se répartissent statistiquement dans les sites octaédriques;

2° les octaèdres oxygénés sont réguliers, ce qui implique pour les positions (48 *f*) du groupe F*d*3*m*, O_h^7 : *x*, 1/8, 1/8, l'abscisse $x = 0,3125$.

TABLEAU II.

$AB_{1/3}W_{5/3}O_6$.	A en (8 *b*).	A en (16 *d*).
$KCr_{1/3}W_{5/3}O_6$	R = 0,05	R = 0,16
$RbCr_{1/3}W_{5/3}O_6$	R = 0,10	R = 0,39
$CsCr_{1/3}W_{5/3}O_6$	R = 0,08	R = 0,59
$TlCr_{1/3}W_{5/3}O_6$	R = 0,13	R = 0,78

Nous avons utilisé des spectres Debye-Scherrer qui comportent 16 raies. Les résultats sont donnés au tableau II pour les deux hypothèses. Ils montrent sans aucune ambiguïté que dans les quatre phases l'élément alcalin occupe les sites (8 *b*), les plus volumineux.

(*) Séance du 28 octobre 1970.

(1) R. SALMON, A. CASALOT, G. LE FLEM et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 341.
(2) P. V. KLEVTSOV et L. P. KOSEEVA, *Kristallografyia*, 15, 1970, p. 57.
(3) L. G. SILLEN et H. SUNDVALL, *Arkiv. Kemi. Miner. Geol.*, 10, 1943, p. 1.
(4) V. I. SPITSYN et V. K. TRUNOV, *Dokl. Akad. Naouk S. S. S. R.*, 183, 1968, p. 129.
(5) S. V. BORISOV et R. F. KLEVTSOVA, *Kristallografyia*, 13, 1968, p. 517.
(6) Z. YA. POL'SHCHIKOVA et V. K. TRUNOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15, 1970, p. 139.
(7) Y. A. VELIKODNYI, L. M. KOVBA et V. K. TRUNOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14, 1969, p. 1202.
(8) C. JACOBONI, G. COURBION, J. L. FOURQUET, G. GAUTHIER et R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1455.
(9) A. DESCHANVRES, G. DESGARDIN, M. HERVIEU, C. MICHEL et B. RAVEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7b, 1970, p. 41.

(*Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation des systèmes césium-hexaméthylphosphotriamide (HMPT) et alcoolate de césium-butyllithium dans HMPT pour la métallation de quelques alkylbenzènes.* Note (*) de MM. **Noël Collignon** et **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

La métallation du toluène est réalisée suivant deux voies : la première utilise le système césium-HMPT, la deuxième le système ter-butanolate de césium-butyllithium-HMPT. L'étude des facteurs de la réaction est décrite pour la première méthode. L'efficacité de la métallation est déterminée par carbonatation dans tous les cas. Les deux méthodes sont ensuite utilisées pour la métallation de l'éthylbenzène, de l'isopropylbenzène et du diphényl-1.2 éthane.

L'utilisation des systèmes métal alcalin (Li, Na, K)-HMPT pour la métallation des composés à hydrogènes peu mobiles en série du triphénylméthane ou du diphénylméthane a été décrite par H. Normant et coll. [(1), (2)].

Nous avons étudié l'efficacité du système césium-hexamétapol (HMPT) pour la métallation d'acides plus faibles : les alkylbenzènes présentant un hydrogène en α.

Nous avons effectué une étude systématique des facteurs de la réaction sur le toluène et nous avons appliqué la méthode à l'éthylbenzène, l'isopropylbenzène et au diphényl-1.2 éthane. Les résultats que nous avons obtenus par cette première méthode sont décrits dans la première partie.

La préparation d'alkylsodium ou d'alkylpotassium par action de l'alkyllithium correspondant sur un alcoolate de sodium ou de potassium a été décrite par Lochmann et coll. (3) et employée par Weiss et Sauermann [(4), (5)].

Nous avons utilisé le système ter-butanolate de césium-butyllithium en solution dans HMPT pour la métallation des alkylbenzènes cités ci-dessus. Les résultats correspondants sont décrits dans la deuxième partie.

I. Métallation par le système césium-HMPT. — 1. *Métallation du toluène.* — De Postis (6) a montré que le césium réagit sur le toluène pour donner du benzylcésium dès la température de fusion du métal (vers 30°C), la réaction étant nettement accélérée vers 50°C.

Nous avons montré que l'introduction de HMPT dans le milieu réactionnel permettait d'effectuer la métallation dans des conditions plus douces et de solubiliser, au moins en partie, l'organocésium formé.

Nous avons étudié systématiquement l'influence de la température, du temps de réaction, des quantités respectives de HMPT et de toluène. Le benzylcésium formé a été caractérisé par carbonatation au moyen de dioxyde de carbone solide, la pesée de l'acide phénylacétique obtenu nous a permis d'évaluer le rendement de la réaction.

L'étude précédente nous a conduits à définir les conditions optimales suivantes de métallation du toluène : en utilisant un appareillage classique ([7]), 0,0143 at-g de césium (1 cm³ à température de fusion), préalablement pipetés sous 15 cm³ d'heptane, sont entièrement consommés, après 4 h d'agitation à + 10°C avec un mélange de 15 cm³ de HMPT et de 10 cm³ de toluène. Après carbonatation du milieu réactionnel, hydrolyse et traitement habituel, l'acide phénylacétique est isolé avec un rendement net de 62 % par rapport au métal initial.

Nous résumons ci-après, sous forme de tableaux, l'influence des différents facteurs de la réaction que nous avons étudiés.

TABLEAU I.

Influence de la température.

Température (°C)	—10	0	10	20	30
Rendement % net	9,5	38	62	45	0

Remarques. — 1° Pour chacun des essais ci-dessus, la durée de la réaction est égale à 4 h, les quantités respectives de HMPT et de toluène sont 15 et 10 cm³.

2° A — 10 et à 0°C, le temps de réaction n'est pas suffisant, une quantité appréciable de métal n'a pas été consommée. A 0°C, la totalité du métal est consommée au bout de 20 h et le rendement net en acide phénylacétique est de 47 %.

3° 30°C est la température limite, car au-delà le toluène est métallé par le césium seul ([6]). Après l'introduction de HMPT, la coloration rouge sang se développe très rapidement, la teinte la plus vive étant observée au bout de 20 mn environ. Ensuite le milieu réactionnel vire au brun, puis au noir orangé et au bout de 4 h, aucune trace d'acide phénylacétique n'a pu être décelée après traitement habituel. Il semble, qu'à cette température, une dégradation importante du solvant sous l'action du benzylcésium se manifeste rapidement.

TABLEAU II.

Influence du temps de réaction.

Temps (h)	2	4	6	8	20
Rendement % net	53	62	50	59	36

Remarques. — 1° Pour chacun des essais ci-dessus, la température de métallation est maintenue à + 10°C, les quantités respectives de HMPT et de toluène sont 15 et 10 cm³.

2° L'étude du facteur temps est assez délicate et doit être interprétée avec précaution : il est certain en particulier que l'état de division du

métal au départ est un facteur de la cinétique de cette réaction dont au moins le premier stade est hétérogène. Il est difficile d'assurer et de contrôler une dispersion identique pour chaque essai.

TABLEAU III.

Influence de la quantité de HMPT.

Volume de HMPT (cm^3)	2,55 ([a])	5 ([b])	10 ([c])	15	20
Rendement %	14	31	45	63	60

Remarques. — 1° Pour chacun des essais ci-dessus, la température de métallation est maintenue à + 10°C, la durée est de 4 h, la quantité de toluène est de 10 cm^3.

2° La première valeur utilisée ([a]) correspond à la quantité stœchiométrique de HMPT nécessaire à la formation de l'ion radical :



$$Cs^{\oplus}\{\dot{O}=P[N(CH_3)_2]_3\}^{\ominus}.$$

3° Dans les essais ([a]), ([b]), ([c]), une quantité appréciable de métal n'a pas été consommée.

TABLEAU IV.

Influence de la quantité de toluène.

Volume de toluène (cm^3)	1,52 ([d])	3	6	10	15	25
Rendement % net	21	38	47	62	57	60

Remarques. — 1° Pour chacun des essais ci-dessus, la température de métallation est maintenue à + 10°C, la durée est de 4 h, la quantité de HMPT est de 15 cm^3.

2° La première valeur utilisée ([d]) correspond à la quantité stœchiométrique de toluène : 0,0143 mole.

2. *Métallation de composés de la même série.* — La méthode mise au point pour le toluène a été appliquée à l'éthylbenzène, à l'isopropylbenzène et au diphényl-1.2 éthane. Après carbonatation, les rendements ont été calculés à partir de l'acide correspondant et sont consignés dans le tableau suivant.

TABLEAU V.

Composé métallé	Éthylbenzène ([e])	Isopropylbenzène ([f])	Diphényl-1.2 éthane ([g])
Rendement %	65	45	40

Remarques. — 1° Dans l'essai ([e]), le rendement a été déterminé par alcalimétrie et par pesée d'un dérivé caractéristique de l'acide phényl-2 propanoïque.

2° Dans l'essai ([f]), le rendement a été déterminé par pesée de l'acide méthyl-2 phényl-2 propanoïque.

3° Dans l'essai (^{g}), il y a dimétallation du substrat et l'acide obtenu est l'acide méso-diphényl-2,3 succinique. La quantité initiale de diphényl-1.2 éthane (dissoute dans 15 cm³ d'heptane) est en excès de 15 % par rapport à la quantité stœchiométrique.

II. MÉTALLATION PAR LE SYSTÈME TER-BUTANOLATE DE CÉSIUM-BUTYLLITHIUM-HMPT. — L'emploi de HMPT comme solvant réactionnel permet la préparation *in situ* d'une solution de ter-butanolate de césium à partir de la quantité stœchiométrique de ter-butanol. Normant et Cuvigny [8] ont signalé cette possibilité en utilisant un hydrure ou un amidure alcalin. Nous avons préparé le ter-butanolate de césium en additionnant sous 15 cm³ d'heptane, à température ambiante, la quantité théorique de ter-butanol (0,0143 mole) au métal divisé. Lorsque la réaction n'évolue plus, l'addition progressive de 7 à 8 cm³ de HMPT à 0°C provoque l'attaque complète du métal et conduit à une solution incolore de ter-butanolate de césium. Cette méthode évite une purification préalable [par double sublimation par exemple, [3], [5]] et une manipulation peu commode de l'alcoolate de césium fortement hygroscopique. Le réactif à métaller est ajouté ensuite au mélange précédent à 0°C, soit pur (toluène, éthylbenzène, isopropylbenzène), soit en solution dans l'heptane (diphényl-1.2 éthane) : aucune réaction n'est observée. L'addition ultérieure et progressive de la quantité stœchiométrique de butyllithium (en solution à 15 % dans l'hexane) provoque l'apparition de la coloration caractéristique du carbanion. Après 1 h 30 mn d'agitation à 0°C, le carbanion formé est identifié par carbonatation au moyen de dioxyde de carbone solide et l'acide correspondant est caractérisé après traitement habituel.

Nous avons également vérifié sur le toluène (choisi au départ comme substrat-type pour mettre au point la méthode) que, dans les conditions indiquées, les systèmes butyllithium-HMPT ou ter-butanolate de potassium-butyllithium-HMPT ne conduisaient pas à des rendements appréciables en acide phénylacétique.

Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans les tableaux suivants.

TABLEAU VI.

Composé métallé.....	Toluène (^{h})	Éthylbenzène (^{i})	Isopropylbenzène (^{j})	Dibenzyle
Rendement %.......	70	51	5	48

Remarques. — 1° Nous avons constaté sur le toluène (^{h}) que l'utilisation de sec-butanolate de césium conduit à un rendement comparable.

2° Dans l'essai (^{i}) une durée de métallation ramenée à 30 mn ne modifie pas sensiblement le rendement.

3° Dans l'essai (^{j}) une durée de métallation ramenée à 30 mn donne un rendement net de 8 % en acide méthyl-2 phényl-2 propanoïque.

TABLEAU VII.

Comparaison sur le toluène de l'efficacité des systèmes suivants : (A) *ter-butanolate de césium-butyllithium-HMPT;* (B) *ter-butanolate de potassium-butyllithium-HMPT;* (C) *butyllithium-HMPT.*

Système	(A)	(B)	(C)
Rendement % en acide phénylacétique	70	3,5	1,5

(*) Séance du 28 octobre 1970.

(1) H. NORMANT, TH. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1561.

(2) H. NORMANT, TH. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3441.

(3) L. LOCHMANN, J. POSPÍŠIL et D. LIM, *Tetrahédron Letters*, 2, 1966, p. 257.

(4) E. WEISS et G. SAUERMANN, *Angew. Chem.*, 7, 1968, p. 133.

(5) E. WEISS et G. SAUERMANN, *J. Organometall. Chem.*, 21, 1970, p. 1.

(6) J. DE POSTIS, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 398.

(7) N. COLLIGNON et P. PASTOUR, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 857.

(8) H. NORMANT et TH. CUVIGNY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1866.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Institut National Supérieur
de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.)

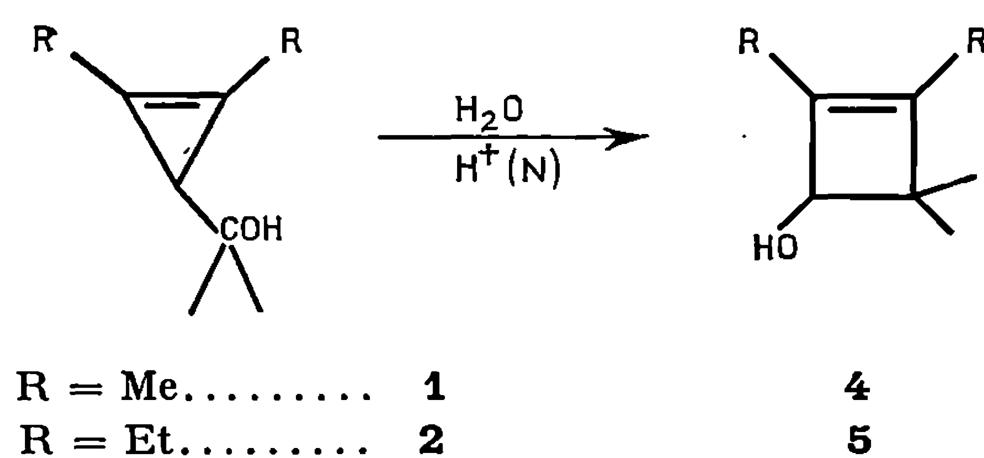
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réarrangement des dialcoyl-*1.2 (*diméthyl*) *hydroxyméthyl-cyclopropènes en milieu acide.* Note (*) de MM. **Maurice Vincens**, **Michel Vidal** et **Paul Arnaud**, transmise par M. Georges Champetier.

L'hydrolyse en milieu acide des dialcoyl-1.2 diméthylhydroxyméthylcyclopropènes conduit aux tétraalcoyl-2.3.4.4 cyclobutène-2 ol. La structure cyclobuténique des alcools est établie par l'étude RMN des propionates correspondants.

La structure du cation cyclopropényl-3 carbinyle est encore très mal connue. En série aromatique Breslow et coll. étudient l'hydrolyse en milieu acide du diphényl-1.2 diphénylhydroxyméthyl-3 cyclopropène ([1]) et du tosylate du diphényl-1.2 cyclopropénylcarbinyle ([2]); dans les deux cas, les auteurs isolent l'alcool cyclobuténique ou plus fréquemment, des produits d'isomérisation de cet alcool. Le réarrangement du cation (triphényl-1.2.3 cyclopropényl) phényl carbinyle peut s'interpréter par la formation intermédiaire d'un cation cyclobutényle ([3]). Il faut cependant noter que la description de l'intermédiaire cationique formé au cours de l'isomérisation en milieu acide de ces dérivés cyclopropéniques aromatiques est très incertaine; la formation intermédiaire d'un ion carbanion non classique peut être également envisagée ([4]).

En série non aromatique l'étude du cation cyclopropényl-3 carbinyle n'a pas été abordée. Cependant d'Yakonov et coll. lors du traitement thermique du di-*n*-butyl-1.2 hydroxyméthylcyclopropène en présence d'anhydride acétique n'isolent pas de produits de réarrangement ([5]).

Résultats. — L'hydrolyse des dialcoyl-1.2 diméthylhydroxyméthyl-cyclopropènes 1 à 3 par une solution aqueuse sulfurique N, conduit aux alcools cyclobuténiques 4 à 7 avec un rendement qui varie de 60 à 90 % selon les termes.



R = Me......... **1** **4**
R = Et......... **2** **5**

Les composés **4**, **5** présentent en infrarouge la vibration ν(OH) liée vers 3 380 cm⁻¹ et une bande d'absorption de très forte intensité vers 1050 cm⁻¹ généralement attribuée à la structure cyclobuténique. Il faut cependant remarquer que dans la zone de 1600 à 1800 cm⁻¹, on ne détecte pas de vibration ν(C=C) caractéristique.

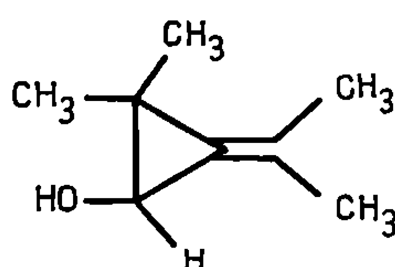
TABLEAU

RMN. Composés.	CHOH.	$\delta(CCl_4)$ (10^{-6}). (CH$_3$)$_2$C.	OH.	R.	Infrarouge (cm^{-1}). ν OH liée.	
4.........	3,82	1,00 et 0,96	2,08	CH_3 : 1,50	3 350	1040
5.........	3,90	1,00 à 1,05	2,60	$\underline{CH_3}CH_2$: 1,05 $CH_3\underline{CH_2}$: 2,02	3 370	–
6.........	3,77	0,98 à 1,03	2,18	CH_3 : 1,55 $\underline{CH_3}CH_2$: 1,00 $CH_3\underline{CH_2}$: 1,97	3 400	1040
7.........	3,90	0,93 à 1,00	2,67	CH_3 : 1,50 $\underline{CH_3}CH_2$: 1,00 $CH_3\underline{CH_2}$: 1,98	3 400	1049
4 *a* (*).....	4,85	1,10 à 0,94	–	CH_3 : 1,54	ν(C=O) =1730	1015

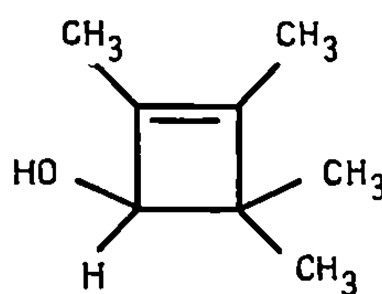
(*) Spectre réalisé en solution dans $CDCl_3$

δ ($\underline{CH_3}$—$\underline{CH_2}$—C) = 1,14 et **2,35**.10^{-6}.

Le spectre RMN de ces composés (*cf.* tableau) permet d'envisager les structures cyclopropylidénique et cyclobuténique (A et B pour R = Me).

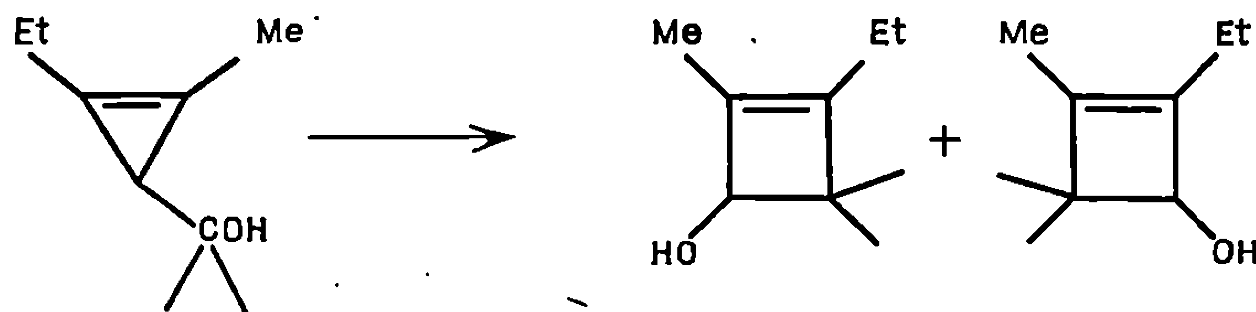


A



B

Les spectres RMN des propionates des alcools cyclopropylidénique (A) et cyclobuténique (B) étant décrits dans la littérature [([6]), ([7])] nous avons traité l'alcool **4** par l'anhydride propionique; l'ester isolé **4***a* est identique en RMN à celui du propionate de tétraméthyl-2.3.4.4 cyclobutène-2 yle. Ce composé est caractérisé en infrarouge par les vibrations ν (C=O) = 1730 cm^{-1} et δ (C—O) = 1180 cm^{-1}; on ne note pas de bandes d'absorption dans la zone 830-870 cm^{-1} mais deux bandes de forte intensité à 805 et 890 cm^{-1} : ces données sont en désaccord avec les valeurs rapportées par B. Singh ([7]).



3 **6** et **7**

Lorsque la double liaison cyclopropénique est dissymétrique — cas de **3** — l'hydrolyse conduit aux deux isomères **6** et **7** dans les proportions 1,1. Ces deux composés correspondent à la rupture des liaisons C1-C3 et C2-C3. L'étude en RMN de l'effet de solvant (pyridine) sur le glissement chimique du méthyle vinylique permettra, sans doute, de différencier ces deux isomères.

Ces premiers résultats peuvent s'interpréter sur la base d'un réarrangement du cation cyclopropényl-3 carbinyle en cation cyclobutényle mais n'excluent pas la formation intermédiaire d'un ion non classique. L'étude de l'hydrolyse des alcools secondaires et des monoalcoyl-1 hydroxyméthyl-3 cyclopropène est actuellement en cours.

(*) Séance du 3 août 1970.

(1) R. Breslow et M. Battiste, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3626.
(2) A. Breslow, J. Lockhart et A. Small, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2793.
(3) R. Breslow et M. Mitchell, *Molecular rearrangement* (P. de Mayo, éd.), p. 276, Wiley (Interscience), New York, 1963.
(4) G. L. Closs, *Advances in Alycyclic chemistry*, Academic Press, New York, 1966.
(5) A. d'Yakonov et R. R. Kostikov, *Zhurnal Obshchei Khimii*, 34, n° 6, 1964, p. 1722.
(6) A. C. Day et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 464.
(7) B. Singh, *J. org. Chem.*, 31, 1966, p. 181.

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
Faculté des Sciences de Grenoble,
Cedex 53,
38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la mesure du pH dans les solvants eau + N-méthyl pyrrolidone et eau + tétraméthylènesulfone à l'aide d'une pile à jonction entre phases liquides.* Note (*) de Mlle FRANÇOISE LESQUIBE et M. RENÉ REYNAUD, présentée par M. Georges Champetier.

On a déterminé à 25° pour ces solvants les valeurs du terme δ de Bates [1], qui permettent d'atteindre les pH réels à partir des pH apparents obtenus avec une pile à jonction entre phases liquides (solution dans le solvant mixte | KCl sat. aq.) dont l'étalonnage est réalisé au moyen de solutions aqueuses. L'analyse des résultats en liaison avec l'évaluation du degré d'association ionique montre que ces solvants conviennent bien pour la détermination des constantes d'ionisation des composés très peu solubles dans l'eau. L'utilisation d'autres solvants mixtes est discutée.

On sait [1] que le pH réel (pH*) d'une solution aqueuse-organique est relié au pH apparent ($pH^{\text{ét. eau}}$), obtenu avec la pile (I) (électrode en verre | solution | KCl sat. aq.; électrode au calomel) étalonnée au moyen de solutions aqueuses, par

$$pH^* = pH^{\text{ét. eau}} - \delta = pH^{\text{ét. eau}} + \log_{10}\gamma^0_{H^+} - \frac{F(E'_j - E_j)}{RT \log_e 10},$$

$\gamma^0_{H^+}$ désignant le coefficient d'activité qui correspond au changement de milieu de l'ion hydrogène à dilution infinie, E'_j le potentiel de jonction liquide entre cette solution et la solution saturée de KCl dans l'eau, E_j la même grandeur quand la solution étudiée est aqueuse, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et F le faraday.

Nous avons déterminé à l'aide de la pile (I), en utilisant des solutions chlorhydriques selon la méthode décrite précédemment [2], les valeurs à 25° de δ à divers pH* pour huit concentrations de N-méthylpyrrolidone (NMP) et cinq concentrations de tétraméthylènesulfone (sulfolane) (TMS). Les constantes diélectriques D, nécessaires au calcul de pH*, ont été mesurées antérieurement [3].

L'ensemble des résultats (*voir* tableau I) montre que δ est peu sensible au pH et que sa variation en fonction de la concentration du solvant orga-

TABLEAU I.

	Valeurs de (δ).10².							
NMP (*)...	10.	20.	30.	40.	50.	60.	70.	80.
(a).....	12	21	34	48	65	82	101	107
(b).....	11	20	33	47	64	80	97	102
(c).....	10	20	33	47	64	79	95	101
(d).....	10	20	34	48	65	79	96	102
(e).....	10	20	34	48	66	79	95	101
(f).....	8	18	32	45	61	74	90	97

	Valeurs de (— δ).10².				
TMS (**)...	14.	28.	42.	56.	70.
(a).....	7	16	22	32	44
(b).....	7	15	21	30	43
(c).....	7	14	21	30	42
(d).....	7	13	20	29	41
(e).....	7	13	19	28	40
(f).....	9	14	19	27	38

(a) c_{HCl} = 0,00025 M; (b) 0,001 M; (c) 0,0025 M; (d) 0,01 M; (e) 0,025 M; (f) 0,1 M.

(*) vol. %; (**) g %.cm³.

nique est régulière, de sorte que les mesures de pH* à l'aide de la pile (I) dans les milieux eau + NMP et eau + TMS sont rendues plus aisées et plus précises. En outre, on peut prévoir que la formation de paires d'ions dans ces solvants de constante diélectrique élevée est faible, ce qui est un avantage pour leur utilisation dans la détermination des constantes de dissociation. D'une façon plus précise, on a selon la théorie de l'association ionique de Bjerrum ([4]), pour les électrolytes uni-univalents de concentration c :

$$\text{(1)} \quad \frac{1-\alpha}{\alpha^2(\gamma^*)^2 c} = \frac{4\pi N}{1000} a^3 b^3 \int_2^b x^{-4} e^x \, dx \equiv E, \qquad \text{d'où} \qquad \alpha = \frac{-1+\sqrt{1+4(\gamma^*)^2 Ec}}{2(\gamma^*)^2 Ec}$$

et

$$\text{(II)} \quad -\log_{10}\gamma^* = \frac{A\sqrt{c\alpha}}{1+Bq\sqrt{c\alpha}}, \qquad \text{avec} \quad b = \frac{Ne^2}{DRTa}, \qquad x = \frac{Ne^2}{DRTr}, \qquad q = \frac{Ne^2}{2\,DRT},$$

où e désigne la charge de l'électron, N le nombre d'Avogadro, q la distance critique de Bjerrum, a la distance minimale d'approche des ions, r la distance par rapport à un ion central d'un ion de signe opposé situé entre les sphères de rayon a et q, et $1-\alpha$ le degré d'association ionique. A l'aide des relations (I) et (II) nous avons calculé par approximations successives (avec $a = 5$ Å) les valeurs de $1-\alpha$ à 25° (tableau II) pour les concentrations les plus élevées des mélanges eau + NMP, eau + TMS et eau + mé-

TABLEAU II ([7]).

Valeurs de $(1-\alpha).10^2$.

		NMP.	ME (**).	(1).	(2).	(3).	(4).	(5).	(6).	(7).
60 % (*).	(a)...	0	0,29	0,12	0,59	0,69	0	0,55	0	0,14
	(b)...	0	0,66	0,26	1,30	1,52	0	1,21	0	0,32
	(c)...	0	1,18	0,48	2,29	2,66	0	2,13	0	0,57
	(d)...	0	2,05	0,85	3,90	4,49	0	3,64	0	1,01
70 % (*).	(a)...	0,06	0,78	0,31	1,21	1,75	0,03	1,23	0,01	0,32
	(b)...	0,13	1,71	0,69	2,60	3,67	0,07	2,64	0,03	0,73
	(c)...	0,23	2,99	1,24	4,45	6,16	0,13	4,51	0,05	1,30
	(d)...	0,42	5,02	2,15	7,31	9,87	0,23	7,40	0,09	2,26
80 % (*).	(a)...	0,28	1,99	0,61	2,23	4,39	0,20	2,61	0,19	0,59
	(b)...	0,62	4,15	1,35	4,62	8,58	0,46	5,34	0,43	1,30
	(c)...	1,12	6,90	2,38	7,63	13,43	0,83	8,73	0,77	2,29
	(d)...	1,95	10,96	4,04	12,01	19,90	1,47	13,56	1,35	3,89

(1) méthanol; (2) éthanol; (3) éthoxy-2 éthanol; (4) éthanediol-1.2; (5) acétone; (6) diméthylformamide; (7) acétonitrile.

(a) $c = 0{,}002$ M; (b) 0,005 M; (c) 0,01 M; (d) 0,02 M.

(*) Concentration du solvant organique en volume pour eau + ME et eau + NMP, et en poids pour les autres systèmes.

(**) Pour le solvant correspondant à la demi-neutralisation dans la méthode de Simon ([5]) (80,81 vol % de ME), on a $(1-\alpha).10^2 = 2{,}2$, 4,5, 7,4 et 11,7 pour (a), (b), (c) et (d).

thoxy-2 éthanol (ME), afin de permettre une comparaison avec le solvant utilisé dans la méthode de Simon (5). Les résultats obtenus montrent que la formation de paires d'ions est inexistante dans le système eau + TMS pour les diverses concentrations étudiées ($\alpha = 1$) et qu'elle est négligeable jusqu'à 70 vol % pour le système eau + NMP ou très faible pour le mélange à 80 vol % (< 1 % pour $c < 0{,}0087$ M). Le degré d'association ionique dans les milieux eau + ME est, pour chaque concentration de solvant organique, plus élevé que dans les mélanges eau + NMP (et eau + TMS). Ainsi les valeurs de δ et α obtenues pour les divers mélanges eau + NMP et eau + TMS montrent que ces solvants conviennent particulièrement bien pour la détermination des constantes d'ionisation des composés trop peu solubles dans l'eau et qu'ils sont préférables au système eau + ME dont l'emploi est limité à la fois par la variation rapide de δ au-delà de 70 vol % de ME et par la formation de paires d'ions non négligeable dès 70 vol % ($1 - \alpha = 3\%$ pour $c = 0{,}01$ M).

Afin de rechercher la validité d'utilisation [dans la détermination des pK à l'aide de la pile (I)] des divers solvants aqueux-organiques dont les δ sont déjà connus [(2), (6)], nous avons évalué à l'aide des équations (I) et (II) (avec $a = 5$ Å), les degrés d'association ionique à 25°, correspondant aux concentrations de 60, 70 et 80 % en poids, pour les solvants mixtes qui ne présentent pas une variation sensible de δ en fonction du pH (*voir* tableau II). Les résultats obtenus avec les alcools montrent que le méthanol et l'éthanol conviennent bien jusque vers 70 %, tandis que les alcools supérieurs (propanol-1, propanol-2, méthyl-2 propanol-2) ne peuvent convenir, car ils conduisent à des δ variables avec le pH et à une association ionique plus élevée. L'éthoxy-2 éthanol est un peu plus défavorable que le ME et ne peut être employé que jusque vers 60%. L'éthanediol-1.2, le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde ($\alpha = 1$) sont utilisables jusque vers 80 %; l'emploi de l'acétonitrile, bien que $1 - \alpha$ reste faible jusqu'à 80 %, devra être limité à 65 % : en effet, au-delà la variation de δ devient trop rapide; celui de l'acétone, à 60 % seulement, du fait de l'association ionique. Pour la même raison le dioxanne ne peut être utilisé que jusque vers 35 %, bien que la variation de δ soit régulière jusqu'à 60 % environ; on a, en effet, pour le système à 40 %, avec $a = 5$ Å : $(1 - \alpha) . 10^2 = 0{,}46$, 1,03, 1,83, et 3,14 pour $c = 2$, 5, 10 et $20 . 10^{-3}$ M respectivement. Enfin le système eau + THF ne peut être recommandé, car il présente une forte variation de δ avec le pH (6) et conduit à un degré d'association ionique appréciable dès 40 % : $(1 - \alpha) . 10^2 = 1{,}02$ et 1,79 pour $c = 0{,}01$ et 0,02 M.

En conclusion des résultats de cette étude et compte tenu des évaluations antérieures de δ [(2), (6)], pour la détermination des constantes d'ionisation des composés trop peu solubles dans l'eau, les constituants organiques des solvants mixtes qui conviennent le mieux et dans le plus large intervalle de

concentration sont le TMS, la NMP, le méthanol, l'éthanol, l'éthanediol-1.2, le diméthylsulfoxyde et le diméthylformamide. Cependant il y a lieu, pour ces deux derniers solvants, de tenir compte des limites apportées par leur réactivité chimique.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) R. G. Bates, M. Paabo et R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1833.
(2) R. Reynaud, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 777.
(3) R. Reynaud, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 489.
(4) *Voir* R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte solutions*, 2e éd., Butterworths, Londres, 1959, p. 396.
(5) W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1835.
(6) G. Douheret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1412; 1968, p. 513 et 3122.
(7) Les D utilisées ont été empruntées pour le système contenant (1) à P. S. Albright et L. J. Gosting, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 1061; (2) J. L. Hall et H. O. Phillips, *Proc. West Virginia Acad. Se.*, 26, 1954, p. 26; (3) réf. (6) (par interpolation); (4) G. Åkerlöf, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4125; (5) P. S. Albright, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2098 (par interpolation); (6) et (7) réf. (6).

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2 à 8, rue Henry-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation de nucléosides d'hexoses : synthèse de nucléosides d'hexopyranosuloses (céto-2 hexopyranoses).* Note (*) de M. Kostas Antonakis et Mme Françoise Leclercq, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'action des différents agents oxydants sur des nucléosides « modifiés » est étudiée. La première synthèse de nucléosides d'hexosuloses (céto-2 hexoses), par oxydation des nucléosides d'hexoses correspondants convenablement protégés, est exposée. La préparation du (O-benzylidène-4', 6' O-méthyl-3'-β-D-arabino-hexopyranosulosyl)-7-théophylline est décrite.

Nos travaux sur l'oxydation des sucres et des désoxysucres partiellement protégés [(1), (2), (3)] ont conduit à la synthèse d'osuloses. L'extension de ce travail dans le domaine des nucléosides nous a permis de réaliser, à notre connaissance, la première synthèse directe de nucléosides dont le composant glucidique est un céto-hexose (hexosulose).

L'intérêt biologique de ces composés a été souligné depuis que les travaux effectués sur l'angustmycine A (décoyinine) ont montré que cet antibiotique possède la structure d'un céto-nucléoside [(4), (5), (6)]. D'autre part, l'isolement d'amino-sucres et des sucres « branchés » de certains nucléosides ayant des propriétés antibiotiques (7), confère une importance particulière aux céto-nucléosides qui constituent une voie d'accès évidente à ces nucléosides « modifiés ».

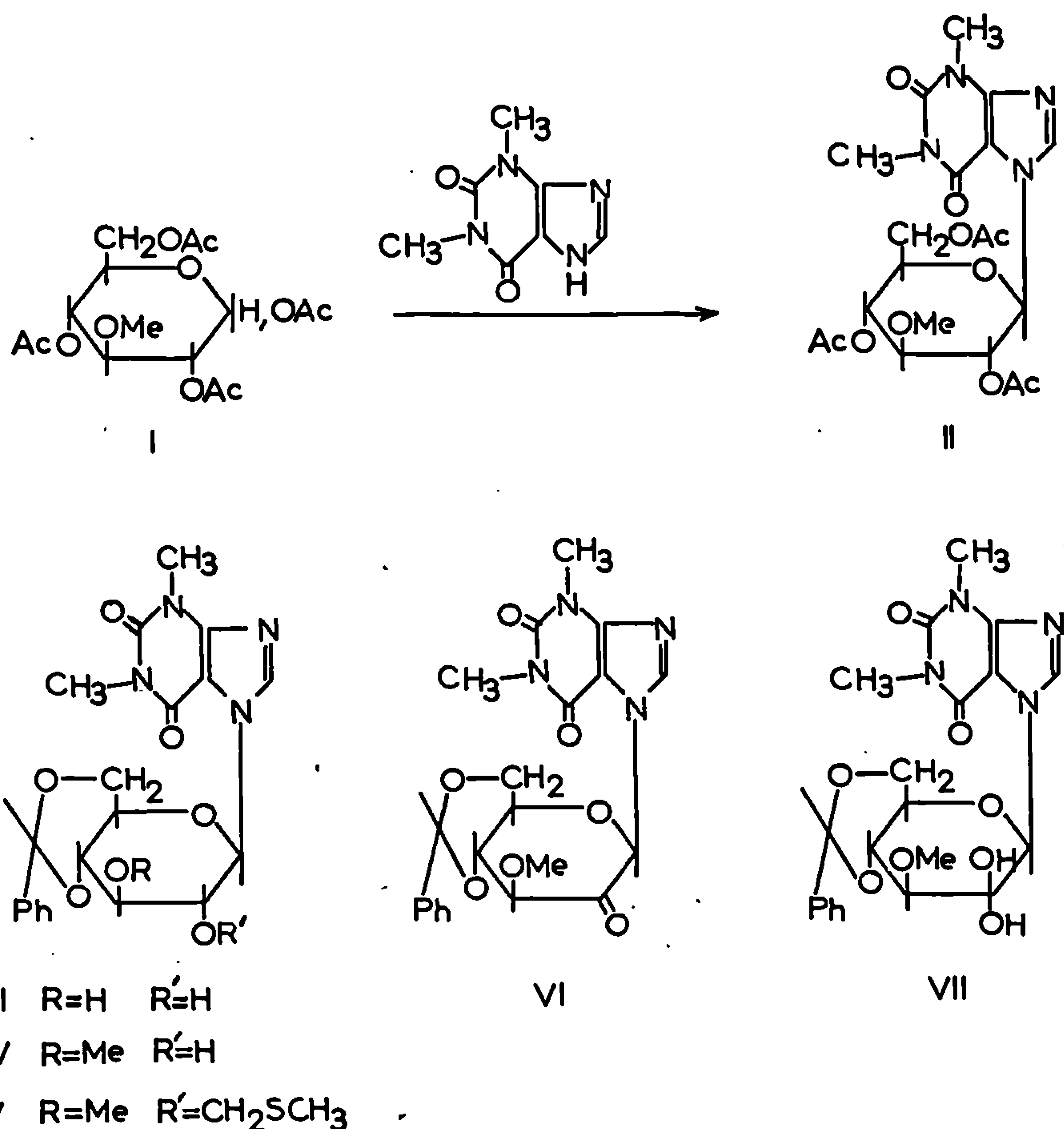
Contrairement à la synthèse des nucléosides d'uloses (céto-2 hexitols) qui a pu être effectuée dès 1959 (5), celle des nucléosides d'osuloses pose de nombreux problèmes. Ainsi les réactions de condensation des bases puriques substituées avec les hexopyranoses acétylés que nous avons étudiées à propos des synthèses de désoxynucléosides (8), ne peuvent pas s'appliquer aisément dans le cas des hexopyranosuloses. Il s'avère en effet très difficile d'obtenir des polyacétyl-céto-hexoses sous la forme cyclique appropriée et en particulier lorsqu'il s'agit de céto-2 hexoses.

On a donc entrepris l'étude systématique de l'oxydation de nucléosides d'hexoses, que nous avons synthétisés par le processus de la fusion catalytique (8) des bases puriques substituées avec les hexoses acétylées. Les premiers résultats de ces recherches ont montré que l'introduction du groupe carbonyle au sein de l'hexose nucléosidique est possible avec certains agents oxydants énergiques dans des conditions précises.

Mais il est important de noter que les propriétés drastiques de l'agent oxydant ne constituent nullement une condition suffisante pour l'oxydation des alcools secondaires des glucides nucléosidiques. D'autres facteurs interviennent, notamment la configuration anomérique, l'influence de

groupements substituants voisins et la stabilité du nucléoside dans le milieu réactionnel.

Ainsi nous avons mis en évidence que le mélange DMSO (diméthylsulfoxyde)/Ac_2O [(1), (2), (3)] oxyde le (O-benzylidène-4'.6'-β-D-glucopyranosyl)-7-théophylline (III) (oxydation de deux OH contigus libres),



mais il reste sans effet sur le (O-benzylidène-4'.6' O-méthyl-3'-β-D-glucopyranosyl)-7-théophylline (IV) (groupe O-méthyl voisin de l'OH libre). En revanche son action, sur ce dernier nucléoside (IV) a permis d'isoler à l'état cristallin le (O-benzylidène-4'.6' O-méthyl-3' O-méthylthiométhyl-2'-β-D-glucopyranosyl)-7-théophylline (V) [F 176-178°, $[\alpha]_D^{20}$ — 154 (c = 0,16, MeOH)], qui est le premier exemple de ce type de dérivés dans le cas des nucléosides. Dans le domaine des oses, un dérivé méthylthiométhyl-3 du xylose a été récemment décrit (9).

Nous avons enfin pu obtenir l'oxydation de ce nucléoside du méthyl-3 glucopyranose (IV), avec le système DMSO/CF_3COOH-dicyclohexylcarbodiimide (DCC)/pyridine, récemment utilisé, pour l'oxydation d'hexoses

([10]) mais nous avons dû apporter des modifications pour l'appliquer aux nucléosides.

La fusion catalytique ([8]) du tétra-acétyl-1.2.3.6 méthyl-3 D-glucopyranose (I) ([11]) avec la théophylline (diméthyl-1.3 xanthine), a conduit à la (tri-acétyl-2'.4'.6' méthyl-3'-β-D-glucopyranosyl)-7-théophylline (II) [F 170-172°, $[\alpha]_D^{20}$ — 15 ($c = 0,33$, MeOH)].

Après avoir éliminé les groupes acétyles par le méthylate de sodium, on condense le nucléoside désacétylé avec l'aldéhyde benzoïque en présence de chlorure de zinc. On obtient ainsi le (O-méthyl-3' O-benzylidène-4'.6'-β-D-glucopyranosyl)-7-théophylline (IV) [F 239°, $[\alpha]_D^{20}$ — 38 ($c = 0,3$, MeOH)]. Cette molécule (IV), qui possède un hydroxyle libre en C_2 (infrarouge; absorption à 3 400 cm^{-1}), a été soumise à une oxydation par le mélange DMSO/CF_3COOH-DCC/pyridine pendant 4 jours à la température ambiante. Après séparation des produits du mélange réactionnel sur une colonne de gel de silice, on a isolé le (O-méthyl-3' O-benzylidène-4'.6'-β-D-arabino-hexopyranosulosyl)-7-théophylline (VI) à l'état cristallin [F 227-230°; subl. à partir de 220°; $[\alpha]_D^{20}$ — 55 ($c = 0,1$ EtOAc); infrarouge (C=O) = 1730 cm^{-1}].

Ce céto-nucléoside s'hydrate facilement pour former un gem-diol (VII) [F 134-135°, $[\alpha]_D^{20}$ + 14 ($c = 0,12$, EtOAc); infrarouge (OH) = 3 340 cm^{-1}]. La déshydratation difficile de ce dernier (VII) est la cause des variations du point de fusion du nucléoside (VI). L'étude de cette hydratation en comparaison avec des résultats obtenus lors de la synthèse des alkyl et aryl méthyl-3 glycosiduloses ([3]) sera publiée dans un autre mémoire.

Enfin, il est également important de signaler que le mélange anhydride chromique/pyridine-acide acétique, qui a permis récemment l'oxydation de l'alcool primaire ([12]) de l'(azido-4' dibenzoyl-2'.3' désoxy-4'-β-D-glucopyranosyl)-1-benzoylcytosine et conduit à l'(acide azido-4' désoxy-4'-β-D-glucopyranosyluronique)-1-cytosine, se révèle inefficace pour l'obtention de ces céto-nucléosides.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) K. Antonakis, F. Leclercq et M. J. Arvor, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 524; K. Antonakis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2972.

(2) K. Antonakis et F. Leclercq, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1004; K. Antonakis, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1969, p. 122.

(3) K. Antonakis et M. J. Arvor, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3010.

(4) H. Yuntsen, K. Ohkuma, Y. Ishi et Y. Yonehara, *J. Antibiot.* (Tokyo), série A, 9, 1956, p. 195.

(5) H. Hoeksema, G. Slomp et E. E. Van Tamelen, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 1787; W. Schroeder et H. Hoeksema, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1767; T. E. Eble, H. Hoeksema, G. A. Boyack et G. M. Savage, *Antibiot. Chemotherapy*, 9, 1959, p. 419.

(6) J. R. Mc Carthy Jr, R. K. Robins et M. J. Robins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4993.

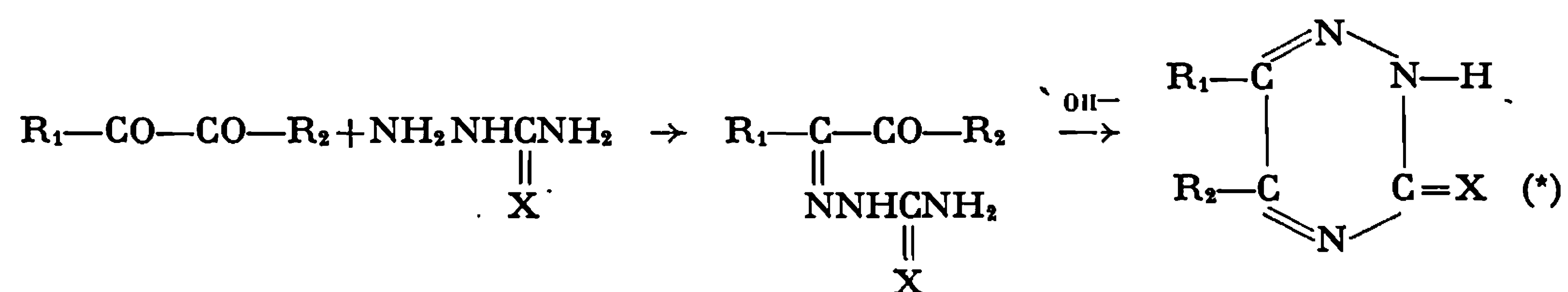
(7) J. D. Dutcher, *Adv. Carboh. Chem.*, 18, 1963, p. 259; A. Rosenthal, *Adv, Carbohy. Chem.*, 23, 1968, p. 59; E. Walton, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1789; G. B. Howarth, W. A. Szarek et J. K. N. Jones, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 476.

([8]) K. ANTONAKIS et F. LECLERCQ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3297; *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 601.
([9]) T. TSUCHIYA, K. SUO et S. UMEZAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 1970, p. 531.
([10]) K. KITAHARA, S. TAKAHASHI, H. SHIBATA, N. KURIHARA et M. NAKAJIMA, *Agr. Biol. Chem.*, 33, 1969, p. 748.
([11]) E. J. MC DONALD et R. E. JACKSON, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 24, 1940, p. 1811.
([12]) K. A. WATANABE, M. P. KOTICK et J. J. FOX, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 231.

(*Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer du C. N. R. S., 16 bis, avenue Paul-Vaillant-Couturier, 94-Villejuif, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité de la liaison-4.5 dans les triazines-1.2.4.* Note (*) de M. JEAN-PIERRE M'PACKO et Mlle NICOLE VINOT, transmise par M. Henri Normant.

Au cours de notre étude sur la condensation du chlorhydrate de semicarbazide avec les α-dicétones ([1]), nous avons réussi à synthétiser et à isoler les monosemicarbazones correspondantes qui, cyclisées en milieu basique ([2]), conduisent à des triazines-1.2.4 disubstituées

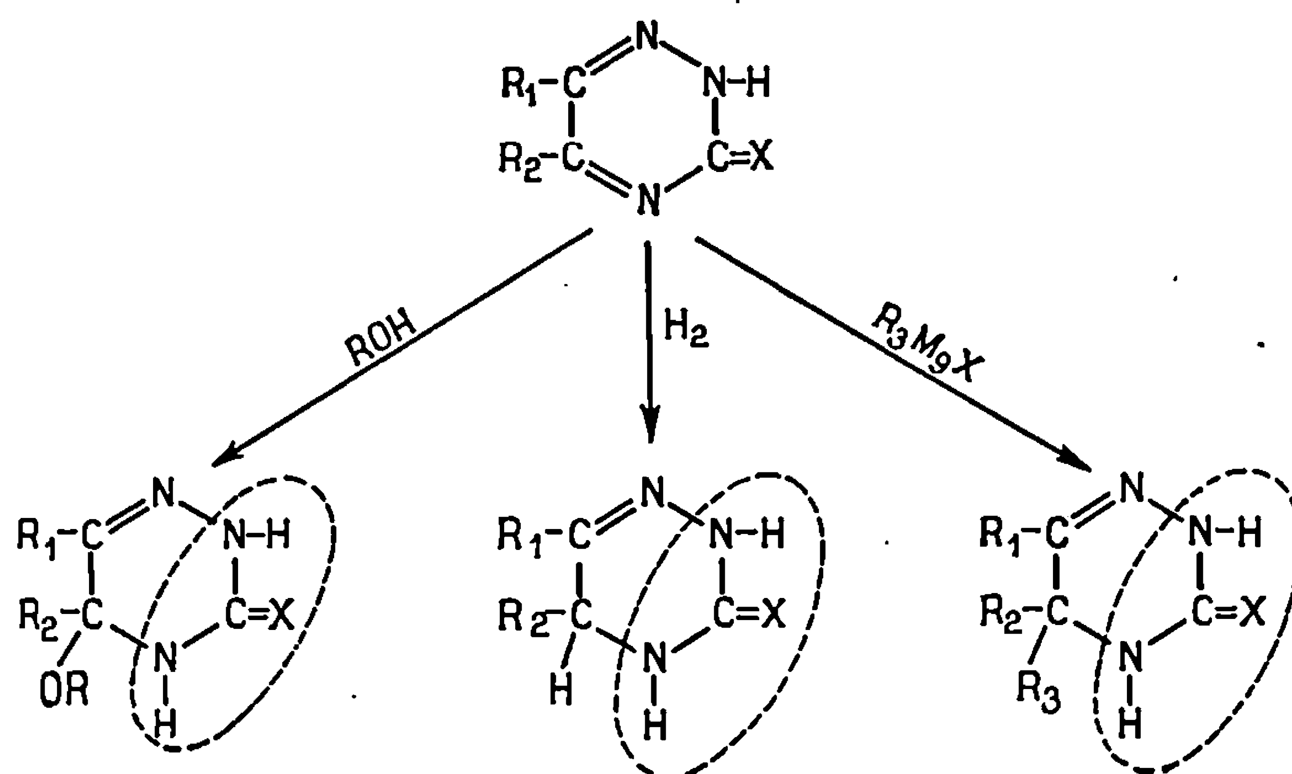


X = O ou X = S; $R_1 = CH_3$; C_2H_5; n-C_3H_7; C_6H_5; p-$CH_3OC_6H_4$; $R_2 = C_6H_5$ ou p-$CH_3OC_6H_4$.

(*) La position relative des substituants R_1 et R_2 n'est pas encore définie de façon absolue.

Les composés ainsi obtenus sont très réactifs vis-à-vis d'un certain nombre d'agents nucléophiles, en particulier, vis-à-vis des alcools et des organomagnésiens. Les triazines ont été hydrogénées afin de pouvoir plus facilement justifier la structure des composés obtenus.

Schéma I.



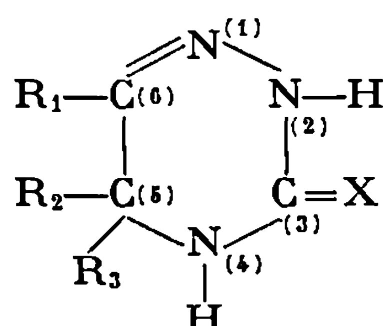
La fixation d'alcool se fait à froid et sans catalyseur. Son évolution peut être suivie par RMN, une molécule d'alcool est fixée en 12 h environ. Cette réaction dépend de deux facteurs essentiels :

a. la nature de l'alcool;

b. l'influence du substituant R_2.

Le méthanol et l'éthanol ont pu être fixés; le *n*-propanol et le *n*-butanol ne réagissent pas.

TABLEAU I.



R_1..	C_6H_5.	p-$CH_3OC_6H_4$.	CH_3.	C_2H_5.	C_3H_7.	C_2H_5.	C_3H_7.
R_2..	C_6H_5.	p-$CH_3OC_6H_4$.	C_6H_5.	C_6H_5.	C_6H_5.	p-$CH_3OC_6H_4$.	p-$CH_3OC_6H_4$.
				X = O.			
$R_3 = H$:							
H_2..	10,18	10	9,6	9,65	9,6	9,7	9,6
H_4..	8	7,9	7,5	7,6	7,6	7,5	7,5
H_5..	5,7 (d)	5,6 (d)	4,9 (d)	4,9 (d)	4,9 (d)	4,9 (d)	4,8 (d)
$R_3 = OCH_3$:							
H_2..	10,85	–	–	–	10,30	–	–
H_4..	8,34	–	–	–	8,10	–	–
$R_3 = OC_2H_5$:							
H_2..	10,82	–	–	10,20	–	–	–
H_4..	8,30	–	–	8,20	–	–	–
$R_3 = CH_3$:							
H_2..	–	10,2	–	9,7	–	9,67	–
H_4..	–	7,7	–	7,6	–	7,5	–
$R_3 = C_2H_5$:							
H_2..	–	–	–	9,7	–	9,6	–
H_4..	–	–	–	7,55	–	7,4	–

Le radical $R_2 = C_6H_5$ favorise une fixation d'alcool, alors que le groupement p-$CH_3O—C_6H_4$ empêche toute addition d'alcool.

Mustafa et coll. [3] avaient déjà montré qu'on pouvait faire réagir les organomagnésiens sur la diphényl-5.6 triazine-1.2.4 one-3.

Nous avons étendu la méthode aux triazines ones-3 et thiones-3 que nous avons préparées. Nous avons ainsi fait réagir les organomagnésiens RMgX

avec $R = CH_3$, C_2H_5; et iso-C_4H_9; la réaction n'ayant pas lieu dans le cas où $R =$ iso-C_3H_7.

Mis à part la di(*p*-méthoxy-phényl)-5.6 triazine-1.2.4 thione-3 où la récupération du produit est très difficile, dans les autres cas envisagés nous avons obtenu des alcoyl-5 tétrahydro-2.3.4.5 triazines ones (ou thiones)-3 avec des rendements variant entre 40 et 60 %.

Toutes ces triazines s'hydrogènent en présence de nickel de Raney et conduisent avec de bons rendements aux tétrahydro-2.3.4.5 triazines. La structure des composés obtenus par addition d'alcool et réaction avec les organomagnésiens a été mise en évidence par RMN. Cette étude a été facilitée par le fait que nous connaissions déjà de façon certaine la structure des composés hydrogénés. Nous avons ainsi comparé les déplacements chimiques des protons portés par les azotes en 2 et en 4 qui sont caractéristiques de nos produits. Les déplacements chimiques de ces protons sont attribués de façon certaine par irradiation et addition de D_2O qui font, dans le cas des composés hydrogénés, disparaître le couplage H_4-H_5.

TABLEAU II.

$X = S$; $R_1 = R_2 = C_6H_5$.

R_3......	H.	CH_3.	C_2H_5.	iso-C_4H_9.	OCH_3.	OC_2H_5.
H_2.......	11,4	11,45	11,40	11,40	12,18	12,15
H_4.......	9,6	9,4	9,20	9,20	10	10
H_5.......	5,7 (d)	–	–	–	–	–

Les déplacements sont évalués en parties par million par rapport au TMS. Les spectres sont effectués dans le deutério-diméthylsulfoxide. *d* : doublet.

L'examen des tableaux I et II permet de constater que, pour une triazine de départ donnée, les déplacements chimiques pour H_2 et H_4 sont tout à fait comparables pour le produit d'hydrogénation, celui provenant de l'action de RMgX et celui résultant de l'addition d'alcool.

On savait déjà que l'hydrogénation se faisait sélectivement sur la double liaison en -4.5 ([4]) et que des organomagnésiens pouvaient aussi réagir sur cette liaison selon ce qui a été mis en évidence par Mustafa (*loc. cit.*); de ce fait, on peut raisonnablement penser que l'addition d'alcool se fait sur la même double liaison. Cette réactivité particulière, d'une double liaison C=N peut, à première vue, paraître surprenante dans le cas de composés à caractère aromatique prononcé. Nous pouvons cependant rapprocher cette réactivité de celle observée par Albert ([5]) dans le cas de nombreuses ptéridines et, en particulier, on sait que les hydroxy (ou thiol)-2 ptéridines peuvent fixer facilement une molécule d'eau sur une double liaison C=N pour donner des composés stables malgré la destruction de l'aromaticité.

Cette stabilité est due au fait que la forme obtenue peut être stabilisée par un type de résonance urée ou thiourée [6] comme il est montré dans le schéma I.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) N. VINOT et J. P. M'PACKO, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1042.
(2) S. ROSSI, *Gazz. Chim. ital.*, 8, 1953, p. 133.
(3) A. MUSTAFA et coll., *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3519.
(4) M. POLONOVSKI, M. PESSON et P. RAJZMAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1166.
(5) A. ALBERT, *Angew. Chem.* (Intern. Ed.), 6, 1967, p. 919.
(6) A. ALBERT, *Advance in Heterocyclic Chemistry*, 4, 1965, p. 1.

(*Laboratoire*
de Chimie organique structurale,
Faculté des Sciences,
Bât. F,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris*, 5e.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption chimique réversible du soufre sur les faces* (111), (100) *et* (110) *de l'or.* Note (*) de MM. **Michel Kostelitz** et **Jacques Oudar**, présentée par M. Georges Chaudron.

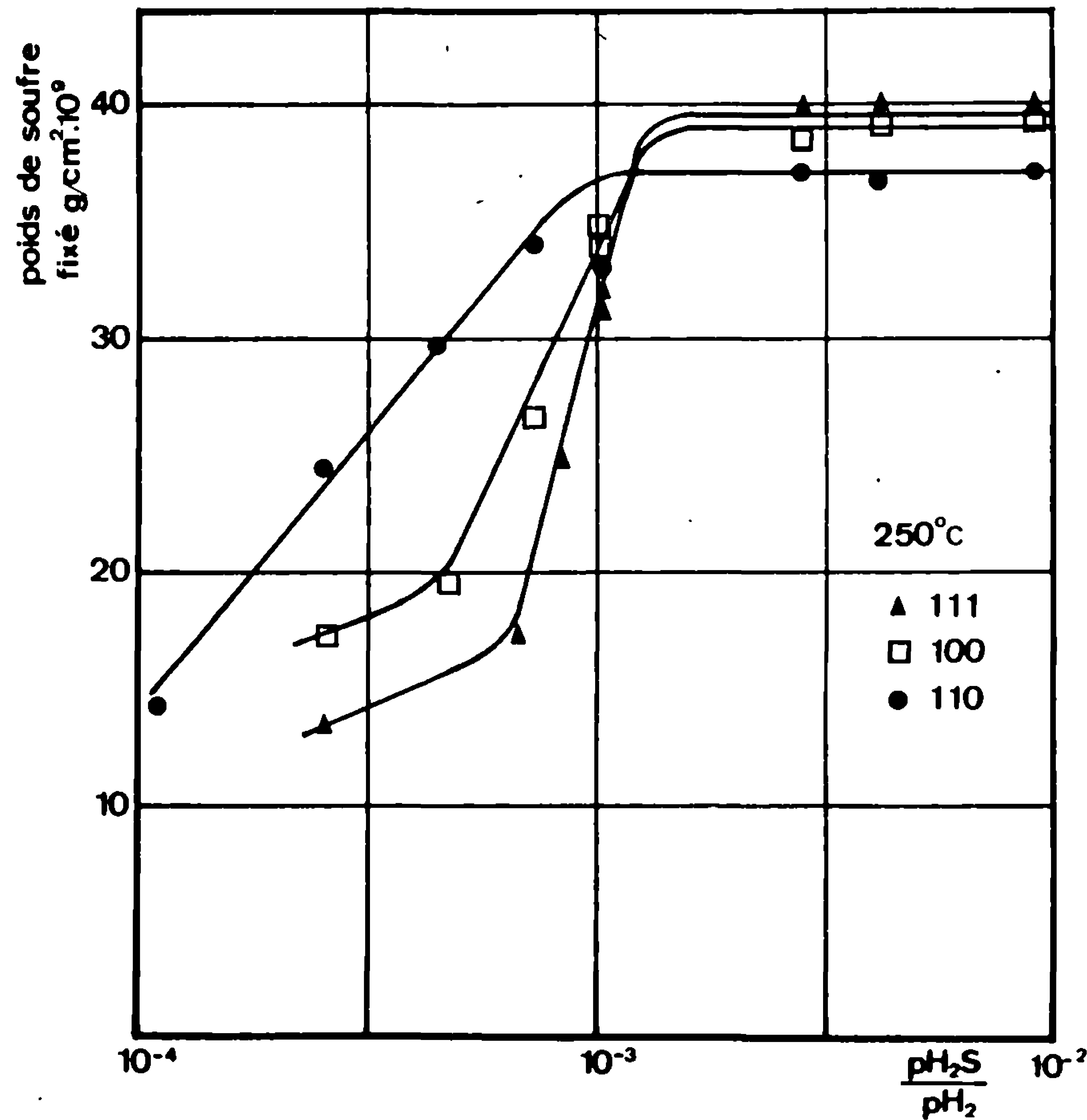
Dans le cadre d'une étude générale sur les interactions gaz-métal, l'adsorption chimique du soufre sur différents métaux a fait l'objet de nombreux travaux dans ce laboratoire. Deux aspects de cette réaction ont été plus particulièrement étudiés : l'aspect thermodynamique grâce au tracé d'isothermes d'adsorption, l'aspect structural au moyen de la diffraction des électrons de faible énergie. Dans toutes ces expériences, l'utilisation de soufre radioactif permettait de connaître avec précision le nombre d'atomes de soufre adsorbé sur la surface du métal ([1]). Le cuivre, l'argent, le nickel, le fer ont été successivement étudiés ([2]). Nous présentons ici les premiers résultats obtenus sur l'or. Ce métal a la particularité de n'adsorber ni l'hydrogène, ni l'oxygène moléculaire à la température ambiante ([3]). Des expériences effectuées sur de l'or polycristallin en présence de vapeur de soufre montre que celui-ci s'adsorbe entre 300 et 500°C ([4]) malgré l'instabilité bien connue du sulfure d'or.

Nous nous sommes proposés dans ce travail de caractériser sur les faces (111), (100) et (110) du métal, l'influence de l'orientation cristalline sur l'adsorption du soufre en fonction de la composition de l'atmosphère gazeuse constituée de mélange hydrogène-sulfure d'hydrogène.

L'or utilisé était de pureté nominale 99,9999 %, les faces monocristallines étaient préparées à $\pm 1^\circ$ de l'orientation désirée. Après polissage électrolytique ([5]), les échantillons étaient traités sous hydrogène purifié à 700°C pendant 2 h, ce traitement ayant pour but d'éliminer la contamination provenant éventuellement du bain de polissage et d'obtenir un taux de rugosité de la surface très voisin de l'unité. L'hydrogène était remplacé par le mélange réactif hydrogène-sulfure d'hydrogène de composition déterminée. Les phénomènes de ségrégation thermiques étaient minimisés par circulation des gaz à une vitesse de l'ordre de 450 cm^3/mn. La concentration en sulfure du mélange gazeux pouvait être contrôlée en continu durant l'expérience par la mesure de sa radioactivité ([6]).

Nous avons vérifié qu'à la température choisie (250°C), la cinétique d'adsorption était suffisamment rapide pour que l'équilibre soit atteint pendant la durée de l'expérience (de l'ordre de 2 h). Les isothermes d'adsorption obtenues sur les trois faces (111), (100) et (110) de l'or sont

représentées sur la figure. On constate que pour des rapports pH_2S/pH_2 supérieurs à 10^{-3}, le poids de soufre fixé par unité de surface atteint une valeur maximale. Cet état de saturation peut servir d'état de référence pour définir un taux de recouvrement de la surface par la phase adsorbée.



Isothermes d'adsorption sur les faces (111), (100), (110) de l'or à 250°C.

Nous avons porté dans le tableau les valeurs trouvées pour cet état de saturation sur les trois faces étudiées; la valeur trouvée sur une surface polycristalline d'or est également mentionnée.

TABLEAU.

Face.	Poids de soufre fixé (g/cm²).	Nombre d'atomes de soufre par cm².
(111)	$(39,5 \pm 1).10^{-9}$	$7,4 .10^{14}$
(100)	$(39 \pm 1).10^{-9}$	$7,3 .10^{14}$
(110)	$(37 \pm 1).10^{-9}$	$6,95.10^{14}$
Polycristaux	$(37,5 \pm 1).10^{-9}$	$7 .10^{14}$

On constate en première approximation que le nombre d'atomes de soufre fixés par unité de surface est pratiquement indépendant de l'orientation cristalline du métal. Il est de plus identique, aux erreurs expérimentales près, à celui déterminé expérimentalement sur le cuivre et l'argent (7) et peu différent de celui trouvé par Bechtold ($6{,}6.10^{14}$) (4).

Lorsque la pression partielle d'hydrogène sulfuré devient plus faible, la différenciation entre les faces se manifeste nettement et pour une pression déterminée, la quantité de soufre fixée par unité de surface est d'autant moins élevée que la face observée est plus dense, conformément à ce qui est observé dans le système argent-soufre (7). On peut donc conclure qu'à l'égard de l'adsorption du soufre, la face la plus rugueuse à l'échelle atomique est la plus réactive. Dans cette région moyenne des isothermes, la réversibilité du phénomène a été vérifiée en partant de l'état de saturation, puis en réduisant *in situ* la teneur en sulfure d'hydrogène, la valeur obtenue à l'issue de l'expérience correspondrait bien, d'après les isothermes tracées, à la composition finale du mélange gazeux. Nous n'avons pas étudié de façon systématique le domaine des faibles pressions partielles en sulfure d'hydrogène qui permettraient d'atteindre des taux de recouvrement inférieurs à 30 %, en raison des difficultés expérimentales liées à la réalisation et au contrôle de mélanges gazeux à très faibles teneurs en sulfure d'hydrogène. Il est en conséquence difficile de savoir si l'amorce d'un palier sur les faces (111) et (100) est liée ou non à l'existence d'une phase adsorbée moins dense en soufre que celle qui correspond à l'état de saturation. De tels états intermédiaires ont été mis en évidence sur le cuivre par la diffraction des électrons lents (8).

A la vue de ces premiers résultats on constate que l'adsorption du soufre sur l'or présente de grandes analogies avec l'adsorption du soufre sur l'argent. En poursuivant cette étude à d'autres températures les grandeurs thermodynamiques liées à la réaction d'adsorption doivent être précisées. Une étude structurale par la diffraction des électrons est également en cours et devrait donner des informations sur la distribution des atomes adsorbés.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) J. Bénard et J. F. Laurent, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 593.
(2) J. Bénard, *Catalysis Reviews*, 3 (1), 1969, p. 93.
(3) R. R. Ford et J. Pritchard, *Chem. Commun*, n° 7, 1968, p. 362.
(4) E. Bechtold, *Berichte der Bungengesellschaft*, 70, 1966, p. 713.
(5) Fisher-Marcinkowski, *Phil. Mag.*, 6, 1961, p. 1385.
(6) N. Barbouth et J. Oudar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1968, p. 895.
(7) J. Bénard, J. Oudar et F. Cabane-Brouty, *Surf. Sci.*, 3, 1965, p. 359.
(8) J. L. Domange et J. Oudar, *Surf. Sci.*, 11, 1968, p. 124.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
École Nationale Supérieure
de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variation des enthalpies et entropies d'ionisation de diverses anilines dans les mélanges d'eau et de méthanol.* Note (*) de MM. **Pierre Letellier, René Gaboriaud** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

Les ΔH et ΔS d'ionisation de quelques anilines ont été déterminés dans plusieurs mélanges d'eau et de méthanol; ils présentent en général des variations importantes comportant un maximum suivi d'un minimum. Certains indicateurs dont les pK_a varient parallèlement présentent des ΔH divergents et ceci amène à discuter la signification du regroupement en familles au sens de Hammet.

Les solvants mixtes peuvent être utilisés à température très basse et cet emploi présente un grand intérêt car les enthalpies et entropies d'ionisation de nombreux solutés deviennent indépendantes de la température lorsque celle-ci est suffisamment faible. L'étude complète de quelques mélanges a été effectuée en vue d'établir une échelle de pH à basse température dont la détermination s'avérait nécessaire pour l'interprétation de certaines études biologiques ([1]). Pour relier les données ainsi obtenues à celles qui ont déjà été établies dans les solvants purs, nous avons entrepris l'étude systématique des variations d'enthalpie d'ionisation dans une série continue de solvants mixtes allant de l'eau au méthanol et les propriétés déjà citées nous ont conduits à nous placer, contrairement à ce qui se fait habituellement à des températures inférieures à l'ambiance. Les résultats indiqués dans cette Note par pK_a, ΔG_i^0, ΔH_i^0 et ΔS_i^0 se rapportent à la réaction :



$$BH^+ \rightarrow B + H^+,$$

où les bases B dérivent de l'aniline. Ce sont respectivement les nitro-4 (I) nitro-3 (II), méthyl-2 nitro-5 (II), diméthyl-2.4 nitro-3 aniline (IV) et l'amino-4 azobenzène (V). Pour tous ces composés, le domaine de linéarité du pK_a en fonction de 1/T s'étend jusqu'à des températures assez élevées et nous nous sommes bornés à effectuer des mesures dans l'intervalle : + 30, — 15°C dont nous avons déduit les valeurs de ΔH_i^0 et ΔS_i^0. Ceci est amplement suffisant pour étudier les variations de ces grandeurs en fonction de la composition du solvant mixte, car elles sont très importantes (*fig.* 1).

Pour tous les ions anilinium, les pK_a et donc les ΔG_i^0 commencent par décroître lorsqu'on passe du milieu aqueux aux mélanges eau-méthanol contenant moins de 60 % de CH_3OH. Il n'en est pas de même pour les ΔH^0 qui commencent par croître et présentent un maximum parfois très accentué dont la position dépend du composé étudié. Les courbes présentent ensuite un minimum entre 70 et 90 % suivi d'une remontée très rapide comme dans le cas des ΔG_i^0 mais ce minimum n'est pas toujours observé (cas du composé IV et de l'ion hydroxy-3 anilinium). Les valeurs de ΔS_i^0, déduites

des valeurs précédentes, sont représentées sur la figure 2 et varient sensiblement de la même manière. La compilation de valeurs déjà publiées [réf. ([2]) par exemple] montre que des phénomènes analogues peuvent être observés avec d'autres acides et pour d'autres solvants mixtes et l'étude

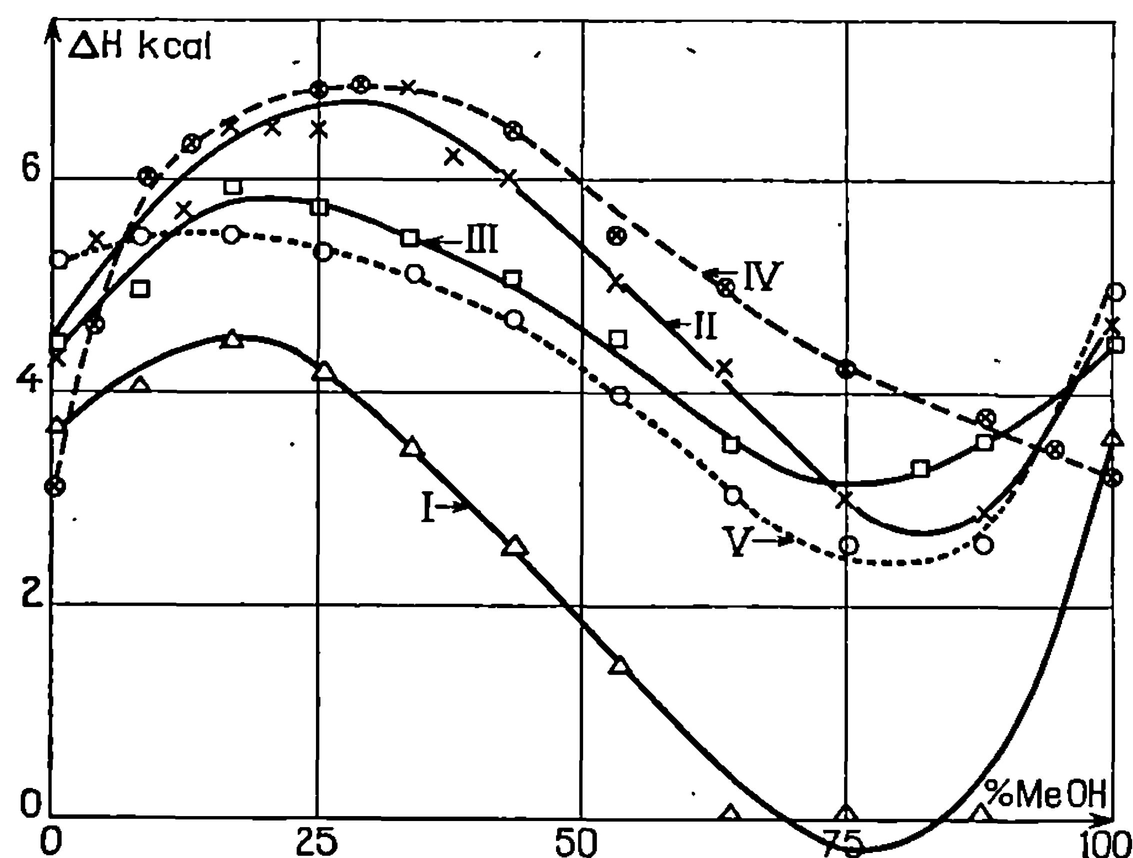


Fig. 1. — ΔH_t des divers ions anilinium étudiés (indicateurs I à V) en fonction du pourcentage en masse de méthanol.

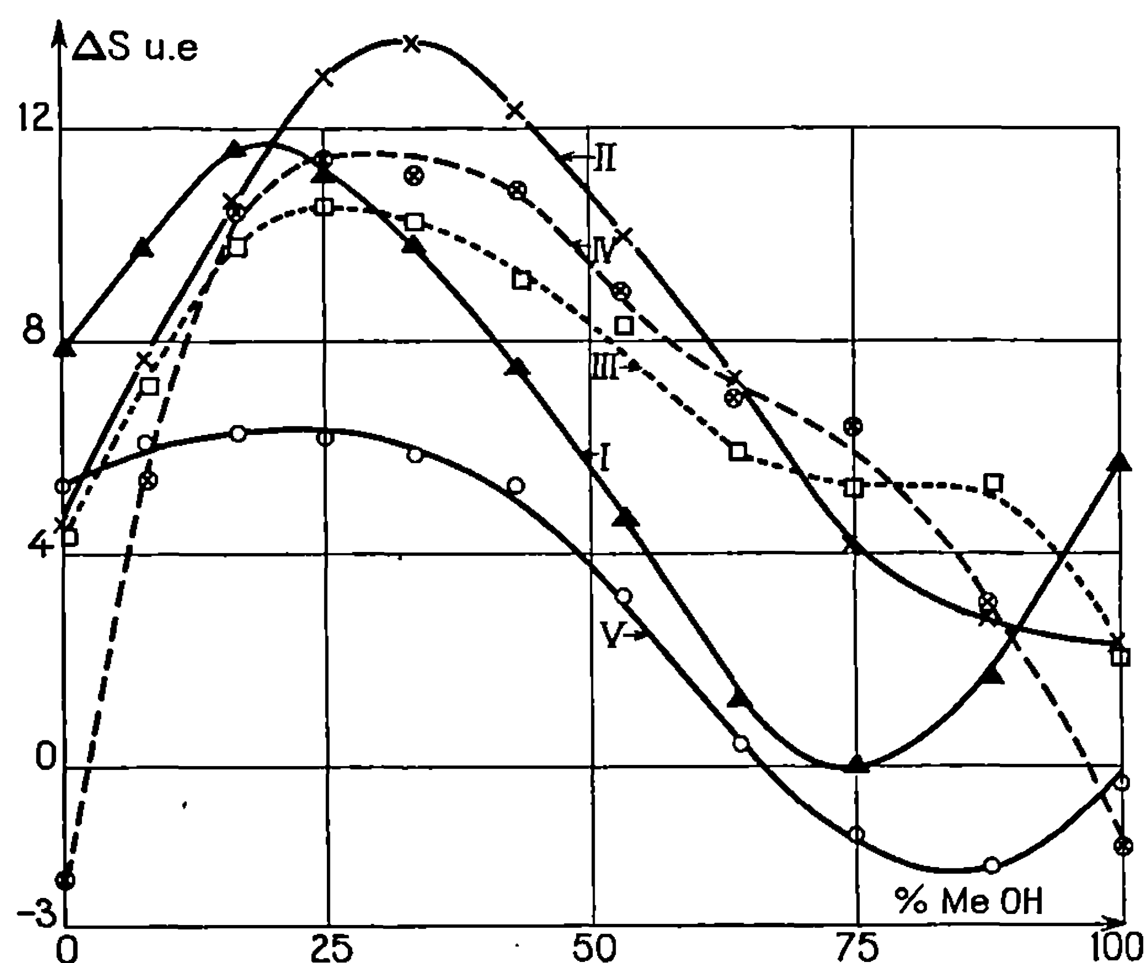
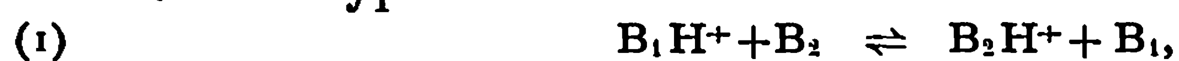


Fig. 2. — ΔS_t des indicateurs I à V dans les mélanges eau-méthanol.

de diverses cinétiques conduit à des résultats semblables pour les grandeurs d'activation [([3]), ([4])].

La comparaison des résultats obtenus pour deux amines différentes permet de parvenir aux fonctions thermodynamiques caractéristiques des réactions du type



(1) $$B_1H^+ + B_2 \rightleftharpoons B_2H^+ + B_1,$$

où le proton solvaté n'intervient plus. L'exemple de la figure 3 se rapporte aux indicateurs I et II dont les pK_a varient parallèlement depuis l'eau jusqu'au méthanol : le ΔG de la réaction (1) reste pratiquement indépendant du milieu alors que les ΔH et ΔS varient dans des proportions importantes. Les variations de ΔH, et en particulier l'existence d'un maximum, ont souvent été interprétés en faisant intervenir la structure du solvant [(3), (4)]. Nos résultats s'accordent peu avec cette hypothèse car la position du maximum dépend nettement du soluté considéré (*fig.* 1) et, dans le cas des réactions (1), il se situe à des pourcentages qui sont souvent très

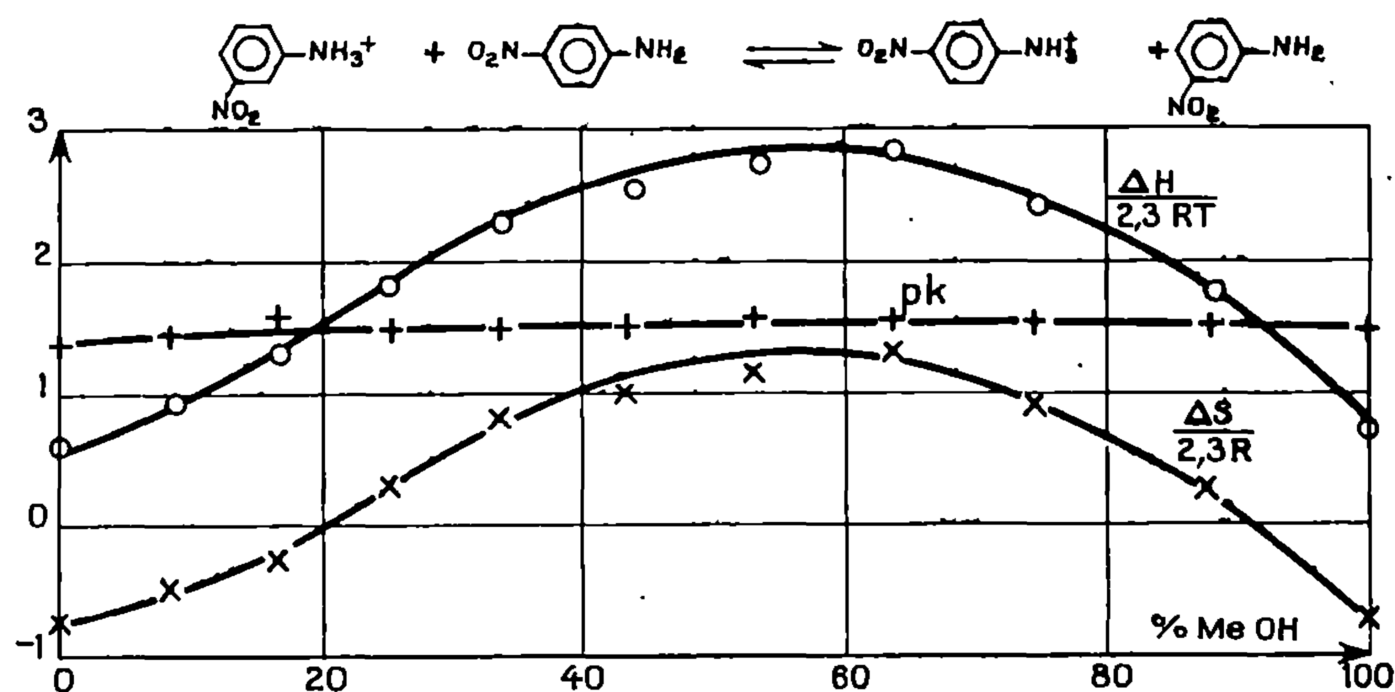


Fig. 3. — Grandeurs thermodynamiques d'une réaction du type (1) ($pK = \Delta H/2{,}3\ RT - \Delta S/2{,}3\ R$) à $t = 20°C$.

éloignés de ceux pour lesquels les données physiques indiquent une variation de structure du milieu; il peut même exister un deuxième extrêmum (réaction entre les composés II et III). De plus, le raisonnement effectué en termes de solutés « promoteurs ou briseurs de structure » ne peut pas être appliqué aux réactions du type (1) où des solutés de caractéristiques extrêmement voisines figurent dans les deux membres de la réaction. D'autre part, le parallélisme observé entre les pK_a de certains indicateurs (I, II et III par exemple) amène à les considérer comme des indicateurs de Hammet et on devrait donc s'attendre à ce que les ΔH_i et ΔS_i varient parallèlement comme les ΔG_i. Le fait qu'il n'en soit rien indique que la notion de famille ne doit pas être envisagée d'une manière trop rigide et nous avons déjà constaté par ailleurs [(5), (6)] que certains indicateurs dont les comportements sont parallèles dans les solvants usuels peuvent présenter des divergences très importantes lorsqu'on utilise un solvant plus différenciant (le DMSO en particulier).

Si l'on utilise la séparation proposée par Hepler des ΔG, ΔH et ΔS en valeurs internes et externes, les variations observées d'un milieu à un autre sont dues exclusivement aux valeurs externes et caractérisent les variations des paramètres de solvatation. Les résultats analogues à ceux

indiqués sur la figure 3 amènent alors à une interprétation compatible avec la « loi de compensation » proposée par Ives et Marsden [7] : l'enthalpie libre de solvatation pourrait dans certains cas au moins, dépendre assez peu de la nature du solvant dont l'influence s'exercerait surtout sur la répartition de cette énergie globale entre les termes d'enthalpie et d'entropie en donnant lieu, par exemple, à des solvates successifs d'énergies voisines mais de structures différentes.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) G. Hui Bon Hoa, R. Gaboriaud et P. Douzou, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 373; I. Mentré, R. Gaboriaud et G. Hui Bon Hoa, *Ibid.*, 268, série C, 1969, p. 2332.

(2) R. G. Bates, *Hydrogen-Bonded Solvent Systems*, édité par A. K. Covington et P. Jones, Taylor and Francis Ltd, Londres, 1968, p. 49.

(3) H. P. Bennetto, R. Bulmer et E. F. Caldin, *Ibib.*, p. 335.

(4) E. M. Arnett, *Physico-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents*, édité par F. Franks, Heinemann Educationnal Books Ltd., Londres, 1967, p. 105.

(5) J. C. Hallé, R. Gaboriaud et R. Schaal, *Bull. Soc. chim. Fr.*,1970, p. 2047.

(6) J. Lelièvre, R. Gaboriaud et R. Schaal, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 917.

(7) D. J. G. Ives et P. D. Marsden, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 649.

(Physicochimie des Solutions,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des complexes de la glycylglycine avec le zinc et le cuivre dans différents mélanges eau-dioxanne.* Note (*) de Mme **Simonne Pelletier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les complexes de l'ion Zn^{++} et de l'ion Cu^{++} avec la glycylglycine ont été étudiés par la méthode de Bjerrum dans le mélange 45 % en poids de dioxanne à différentes températures et dans le milieu 60 % en poids de dioxanne à 25°C. On constate que les étapes de la complexation sont affectées de façon similaire par la modification de solvant tout au moins jusqu'à 60 % en poids de dioxanne.

Les ions Zn^{++} et Cu^{++} ayant une coordinance égale à 4 et la glycylglycine étant un agent bidentate on a au plus formation de deux complexes MeR^{+} et MeR_2 ($Me = Cu^{++}$ ou Zn^{++}) dont les constantes apparentes de formation sont définies ci-dessous

$$K'_1 = \frac{(MeR^{+})}{(Me^{++})(R^{-})}, \qquad K'_2 = \frac{(MeR_2)}{(Me^{++})(R^{-})^2}.$$

Les méthodes de détermination des constantes sont analogues à celles utilisées précédemment [(1), (2)], elles nécessitent la connaissance du pH en chaque point des courbes de titrages par la potasse du mélange glycylglycine-Zn^{++} et du mélange glycylglycine-Cu^{++}-acide nitrique (on ajoute de l'acide nitrique pour acidifier la solution, les complexes Cu^{++}-diglycine existant dès pH 3), or la détermination du pH dans les solutions non aqueuses présente certaines difficultés (3), elle exige entre autres l'établissement d'une échelle de pH valable uniquement dans le solvant considéré, pour les mélanges eau-dioxanne une telle échelle a été fournie par Harned et coll. (4).

Le mode opératoire est le même que dans l'eau, les piles utilisées sont du type :

Hg, Hg_2Cl_2/KCl saturé dans l'eau//solution dans S/électrode de verre,

S est le solvant mixte.

Le pH-mètre « Radiometer 4 » donne à ± 0,5 mV leurs forces électromotrices, ces dernières et les solutions étalons mentionnées ci-dessus permettent d'en déduire pour chaque pourcentage de dioxanne la valeur correspondante de pa^{*}_{H}, a^{*}_{H} représentant l'activité de l'ion H^{+} rapportée à l'état de référence dans le milieu eau-dioxanne considéré.

Les résultats obtenus à différentes températures dans le milieu à 45 % en poids de dioxanne sont groupés dans le tableau I.

TABLEAU I.

		10°C.	25°C.	35°C.	40°C.
Cu^{++}	$\log K'_1 \pm 0,04$	7,66	7,34	7,16	7,04
	$\log K'_2 \pm 0,04$	14,45	13,78	13,39	13,17
Zn^{++}	$\log K'_1 \pm 0,04$	5,43	5,02	4,85	4,75
	$\log K'_2 \pm 0,04$	9,60	9,05	8,75	8,57

Le tableau II rassemble les valeurs thermodynamiques relatives à la formation de ces complexes.

TABLEAU II.

	ΔH_0 (kcal/mole).	ΔG_0 (kcal/mole).	ΔS_0 (cal/mole/degré).
$R^- + Cu^{++} \rightleftharpoons CuR^+$...	— 8,4 ± 0,1	—10,00 ± 0,05	5,4 ± 0,5
$2R^- + Cu^{++} \rightleftharpoons CuR_2$...	—17,4 ± 0,2	—18,80 ± 0,05	4,7 ± 0,8
$R^- + Zn^{++} \rightleftharpoons ZnR^+$...	— 7,8 ± 0,1	— 6,85 ± 0,05	—3,2 ± 0,4
$2R^- + Zn^{++} \rightleftharpoons ZnR_2$...	—14,0 ± 0,2	—12,35 ± 0,05	—5,5 ± 0,5

On remarque que l'enthalpie ΔH_0 relative à la formation du deuxième complexe est voisine du double de l'enthalpie de formation du premier.

Dans le milieu 60 % en poids de dioxanne la glycylglycine est très difficilement soluble surtout à basse température, on a donc été obligé d'utiliser des solutions très diluées et de ne pas travailler en dessous de 20°C, c'est pourquoi l'étude des complexes en fonction de la température n'a pas été faite.

A 25°C les constantes de formation sont pour le cuivre :

$$\log K'_1 = 8,46 \pm 0,05, \qquad \log K'_2 = 15,13 \pm 0,05,$$

pour le zinc :

$$\log K'_1 = 5,87 \pm 0,04, \qquad \log K'_2 = 10,43 \pm 0,05.$$

Afin de mieux faire apparaître l'influence du solvant, on exprime les constantes précédentes dans l'échelle des fractions molaires N, ces nouvelles constantes étant liées aux anciennes par la relation

$$\log K'^N = \log K' + \log \frac{1000\, d_0}{M_0},$$

où d_0 et M_0 représentent respectivement la densité et la masse molaire moyenne du solvant.

Le tableau III groupe ces nouvelles constantes à 25°C avec rappel des résultats obtenus dans l'eau [(5), (6)].

TABLEAU III.

% en poids de dioxanne...		0.	45.	60.
N...		0	0,143	0,234
Cu^{++}	$\log K_1'^N$...	7,76	8,90	9,93
	$\log K_2'^N$...	12,80	15,34	16,60
Zn^{++}	$\log K_1'^N$...	5,33	6,55	7,34
	$\log K_2'^N$...	8,30	10,63	11,90

Si l'on trace les courbes $\log K'^N = f(N)$ on obtient des variations progressives sensiblement linéaires, ce qui pourrait indiquer que la glycylglycine existe toujours essentiellement sous sa forme d'ions dipolaires jusqu'à 60 % en poids de dioxanne. On peut remarquer également que

les droites $\log K_1'^N = f(N)$ pour Cu^{++} et Zn^{++} sont rigoureusement parallèles et pour $\log k_2'^N$ elles le sont sensiblement, l'influence du solvant est donc la même que l'on considère les complexes diglycine-Cu^{++} ou diglycine-Zn^{++}.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) S. PELLETIER, J. CURCHOD et M. QUINTIN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1868.
(2) S. MORAZZANI-PELLETIER et S. MÉRIAUX, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 278.
(3) R. G. BATES, *Determination of pH*, John Wiley and Son, 1964.
(4) H. S. HARNED et C. M. BIRDSALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 54 et 1117; H. S. HARNED et G. D. FALLON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2374.
(5) S. PELLETIER, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1580.
(6) S. PELLETIER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2248.

(*Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences,* Bât. F, 9, *quai Saint-Bernard,* 75-*Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Sur l'électrolyse du chlorure de cobalt en milieu aqueux.* Note (*) de M. MARIO NARDIN, présentée par M. Georges Chaudron.

L'électrolyse des solutions aqueuses de sels métalliques est appliquée depuis longtemps au Laboratoire de Vitry à la purification très poussée des métaux [(1), (2)]. Nous présentons dans cette Note les résultats concernant l'électrolyse du chlorure de cobalt et les conditions d'obtention d'un dépôt métallique sur la cathode.

Nous avons réalisé l'électrolyse d'une solution de chlorure de cobalt. Cette solution est obtenue par dissolution anodique du métal dans l'acide chlorhydrique. Elle est purifiée par la technique d'échange d'ions (3), puis évaporée sous vide partiel afin d'éliminer l'excès d'acide. Le résidu est repris à l'eau distillée et amené à une acidité convenable.

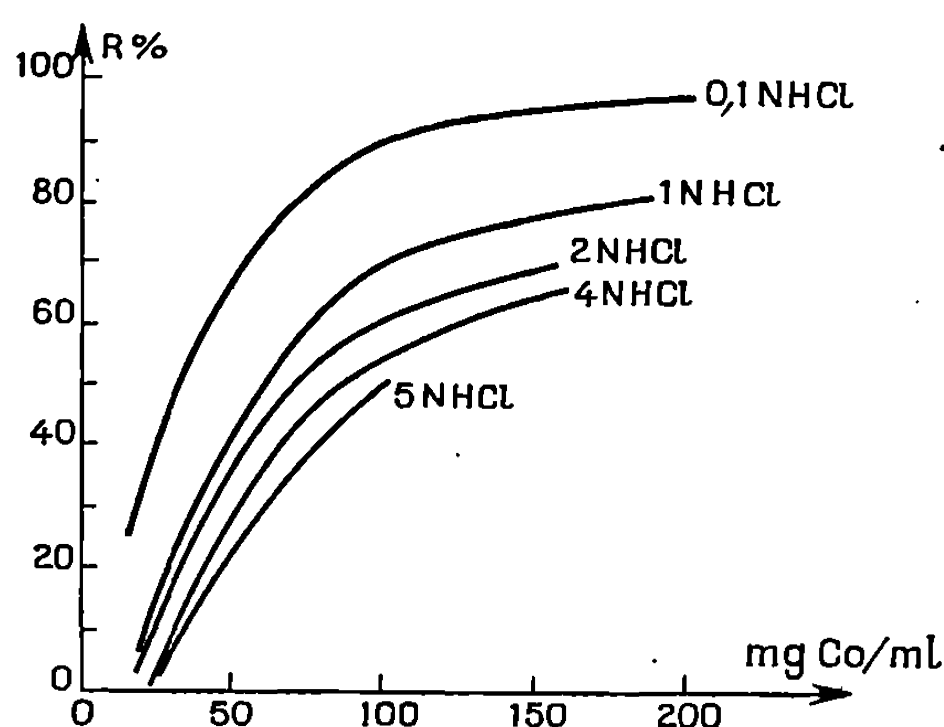


Fig. 1. — Rendement cathodique en fonction de la concentration en cobalt et de l'acidité de la solution.

L'électrolyse s'effectue dans un bac en silice fondue avec une cathode de cobalt pure et une anode en platine pur, soit avec une cathode tournante, soit avec agitation magnétique et cathode fixe.

Le rendement cathodique est défini comme le rapport entre la quantité de produit déposé sur la cathode et le poids théorique calculé d'après la loi de Faraday.

Sur la figure 1 nous présentons la variation du rendement cathodique en fonction de l'acidité et de la concentration en ions métalliques de la solution à la température de 45-50°C pour une densité de courant de 10 A/dm². Nous avons choisi cette température de travail sachant que dans ces conditions presque tous les gaz dissous en solution aqueuse possèdent un minimum de solubilité.

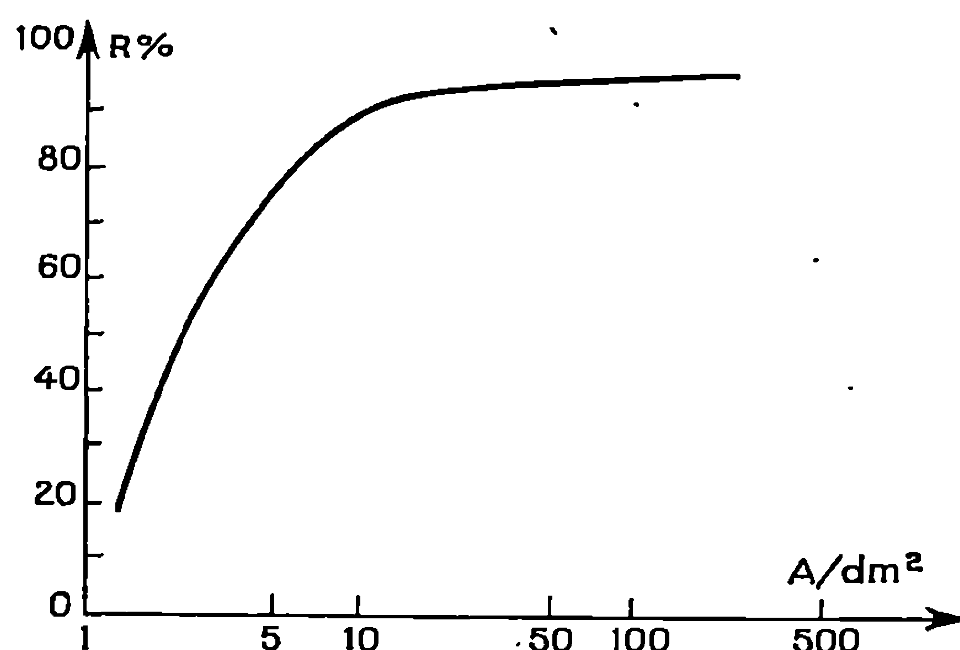


Fig. 2. — Électrolyse d'une solution de $CoCl_2$.
Rendement cathodique en fonction de la densité de courant.

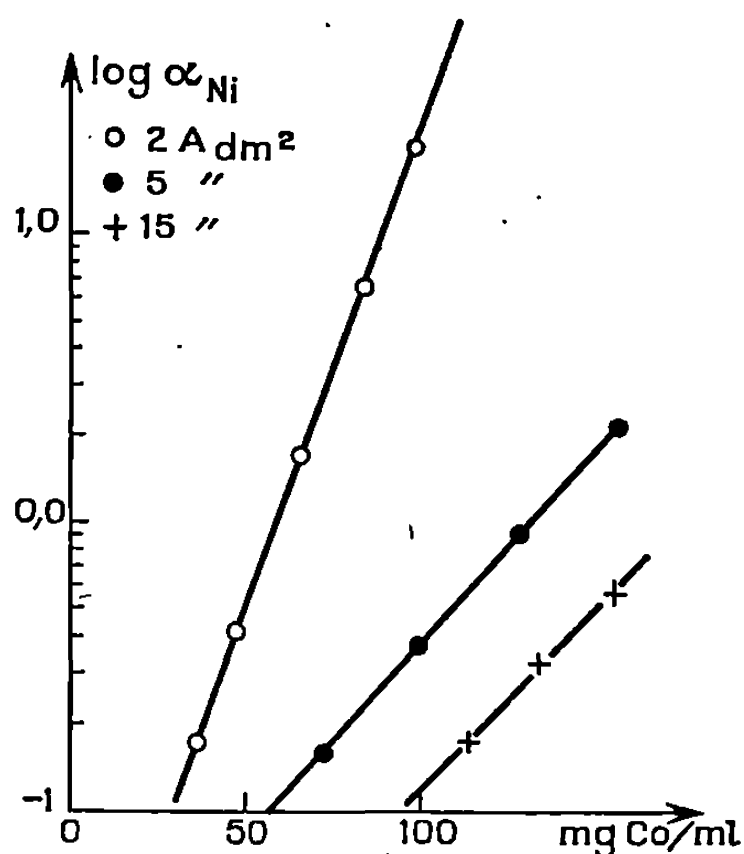


Fig. 3. — Électrolyse d'une solution de $CoCl_2$.
Variation du coefficient α_{Ni} en fonction de la densité de courant et de la concentration en cobalt.

Le rendement cathodique augmente quand l'acidité diminue. Cependant l'augmentation du pH ne peut pas être poussée au-delà de pH 3 si l'on veut obtenir un dépôt métallique, car l'électrolyse d'une solution aqueuse de $CoCl_2$ à pH 3,5 donne sur la cathode un dépôt dont l'analyse aux rayons X montre qu'il s'agit d'un hydroxyde de cobalt $Co(OH)_2$.

La figure 2 représente la variation du rendement cathodique en fonction de la densité de courant pour une solution contenant 150 mg/Co ml et 0,1 N HCl libre environ. Le rendement cathodique augmente avec la densité de courant. L'aspect du dépôt est bon, sans qu'il se forme de grosses dentrites, si l'on travaille à des densités de courant inférieures à 14 A/dm².

Les variations du rendement cathodique avec l'acidité et la densité de courant sont en accord avec les résultats obtenus avec les autres chlorures métalliques en milieu aqueux [(4), (5)].

D'autre part nous avons étudié le comportement de certaines impuretés au cours de l'électrolyse telles que le nickel et le cuivre. L'impureté est introduite dans la solution à électrolyser sous forme de radiotraceur. L'étude consiste à mesurer le coefficient α défini comme le rapport de la quantité d'impuretés à celle de métal déposés sur la cathode dans les conditions de travail choisies. Sur les figures 3 et 4 nous représentons la variation

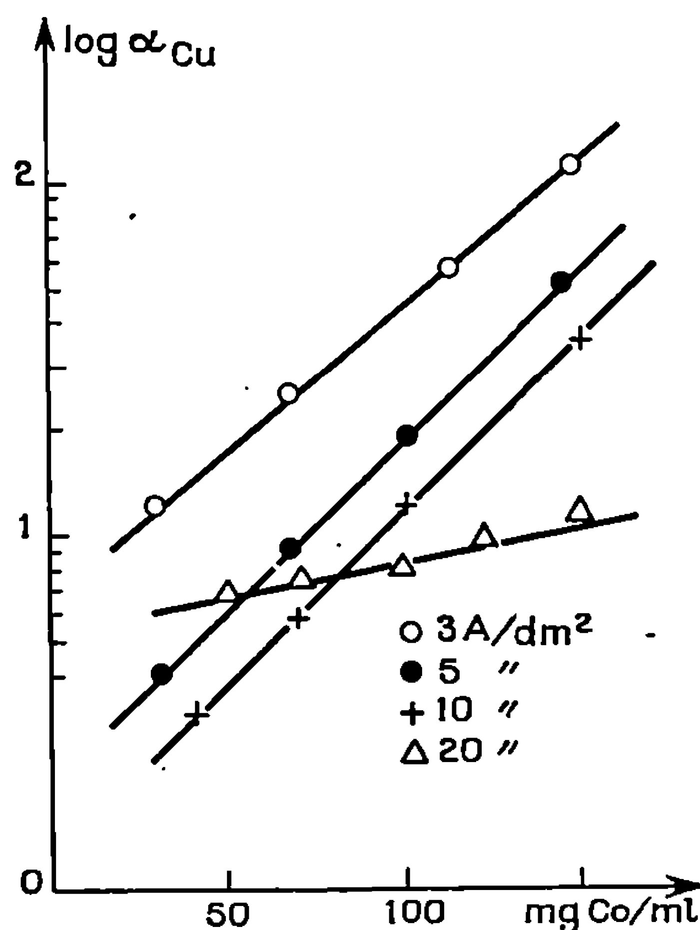


Fig. 4. — Électrolyse d'une solution de $CoCl_2$. Variation du coefficient α_{Cu} en fonction de la densité de courant et de la concentration en cobalt.

des coefficients α_{Ni} et α_{Cu} en fonction de la densité de courant et de la concentration en ions cobalt pour une acidité de 0,1 N HCl.

Nous constatons que la variation du coefficient α est liée à la concentration de la solution en métal de base par une relation de la forme

$$\text{Log}\,\alpha = a + b \times C,$$

où a et b sont deux constantes qui dépendent essentiellement de la densité de courant et C est la concentration en ions du métal de base.

La valeur de Log α augmente avec la concentration C. Elle est plus grande aux faibles densités de courant pour lesquelles le rendement cathodique en cobalt est petit.

On pourra donc réaliser une électrolyse primaire entre 2 et 5 A/dm² qui élimine la majeure partie des impuretés nickel et cuivre contenues dans la solution. Nous avons choisi de faire l'électrolyse primaire à 3 A/dm² et de déposer 2 à 5 % du métal contenu dans le bac d'électrolyse.

L'électrolyse secondaire fournit un cobalt dont le rapport de résistivité $\rho_{20,3^\circ K}/\rho_{294^\circ K} = 60{,}2.10^{-4}$ et sa teneur en nickel est inférieure à $0{,}5.10^{-6}$ en poids.

Les analyses sont effectuées par irradiation dans les photons γ de 35 MeV ([6]). Pour le fer la limite de détection par cette méthode est de 30.10^{-6}. Pour les deux nuances de cobalt, la teneur en fer est inférieure à cette limite.

Les échantillons de cobalt obtenus sans électrolyse primaire ont une teneur en nickel de 15.10^{-6} en poids et un rapport de résistivité $\rho_{20,3^\circ K}/\rho_{294^\circ K} = 64.10^{-4}$.

Les mesures de résistivité à basse température effectuées avec ou sans champ magnétique ne sont pas très différentes contrairement à ce que l'on observe pour le fer ([7]). Le rapport $\rho_{20,3^\circ K}/\rho_{294^\circ K}$ passe de $60,2.10^{-4}$ sans champ à $61,7.10^{-4}$ pour un champ de 1 000 Oe.

En conclusion, nous avons montré qu'il est possible de purifier le cobalt par électrolyse de la solution aqueuse de $CoCl_2$ à une acidité de 0,1 N HCl. On effectue une électrolyse primaire dont la durée est proportionnelle à la quantité d'impuretés contenue en solution. La solution qui contient initialement 150 mg Cu/ml environ est électrolysée pour l'obtention du métal jusqu'à ce que sa concentration soit abaissée à 25 mg Co/ml.

(*) Séance du 19 octobre 1970.

([1]) J. TALBOT, PH. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON, *Rev. Mét.*, 50, 1953, p. 817.
([2]) J. TALBOT, *Thèse*, Paris, 1955 et *Publ. I. R. S. I. D.*, série A, avril 1956.
([3]) B. DUBOIS, F. ROCQUET, M. NARDIN et VU QUANG KINH, *Mém. Rev. Métal., scient.*, 66, 1969, p. 683.
([4]) M. NARDIN, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1237.
([5]) S. SUNDARARAJAN et T. R. BHAT, *J. Less Comm. Metals*, 11, 1966, p. 360.
([6]) J. L. DEBRUN et PH. ALBERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1020.
([7]) P. MERKLEN, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 357.

*(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.)*

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Indice de rétention : Théorie et variation avec la température dans le cas de solutions idéales.* Note(*) de MM. **Moulay Hassane Guermouche** et **Jean-Maurice Vergnaud**, transmise par M. Marcel Prettre.

La variation linéaire des grandeurs thermodynamiques de vaporisation des alcanes normaux avec leur nombre d'atomes de carbone est précisée, dans le cas où ces grandeurs sont indépendantes de la température, et dans le cas où elles diminuent de façon linéaire avec la température. La théorie de la rétention en chromatographie en phase gazeuse a été étudiée lorsque les solutions sont idéales et diluées. Des équations de l'indice de rétention sont proposées dans les deux cas, permettant d'étudier sa variation avec la température.

La relation linéaire entre le logarithme du volume de rétention et le nombre d'atomes de carbone des alcanes normaux a été déterminée expérimentalement [(1), (2)]. Utilisant ensuite chaque alcane comme la marche d'une échelle, Kovats a introduit de façon empirique l'indice de rétention à température constante (3). Une étude thermodynamique de l'indice de rétention a été réalisée à température constante avec des solvants polaires et apolaires en utilisant cette même relation (4).

Nous nous proposons d'établir la loi de variation du temps de rétention des alcanes normaux avec leur nombre d'atomes de carbone, et d'en déduire ensuite la loi des indices de rétention, dans le cas de solutions idéales et très diluées. Les deux autres hypothèses formulées sont que l'équilibre thermodynamique est atteint, et que l'élution a lieu à une pression peu supérieure à la pression atmosphérique pour permettre l'emploi des grandeurs standard.

Le temps de rétention t_r du soluté élué à la température absolue T est relié au coefficient de partage k et au temps de rétention de l'air t_g :

$$t_r - t_g = t_g k \frac{V_l}{V_g}, \tag{1}$$

V_l et V_g représentant respectivement les volumes du solvant et de la phase gazeuse dans la colonne.

Dans le cas d'une solution idéale et diluée, le coefficient de partage est approximativement égal à

$$k = \frac{n_l}{n_g} \exp \frac{\Delta G_v^0}{RT}, \tag{2}$$

n_l étant le nombre de moles de solvant par unité de volume de solvant, et n_g le nombre de moles de gaz vecteur par unité de volume de gaz vecteur.

L'équation (1) peut alors s'écrire :

$$\text{Log}_e (t_r - t_g) = \text{Log}_e t_g \frac{N_l}{N_g} - \frac{\Delta S_v^0}{R} + \frac{\Delta H_v^0}{RT}. \tag{3}$$

Il apparait l'enthalpie libre standard ΔG^0_ν, l'entropie standard ΔS^0_ν et l'enthalpie standard de vaporisation ΔH^0_ν du soluté. N_l et N_g sont respectivement le nombre de moles de solvant et de gaz vecteur contenu dans la colonne.

Dans un domaine de température inférieur de 160° à la température critique de l'alcane le plus volatil considéré, on peut définir une relation linéaire entre les grandeurs thermodynamiques de vaporisation et le nombre d'atomes de carbone n des alcanes :

$$\Delta H^0_\nu = \Delta H_{00} + n\,\Delta h, \tag{4}$$

$$\Delta H^0_\nu = \Delta S_{00} + n\,\Delta s, \tag{5}$$

Δh et Δs représentent la contribution d'un groupement $-CH_2-$, et ΔH_{00} et ΔS_{00} la contribution des deux radicaux $-H$ situés à chaque bout de chaîne.

En combinant les équations (3), (4) et (5), on obtient la relation linéaire entre $\mathrm{Log}_e(t_r - t_g)$ et le nombre d'atomes de carbone n des alcanes,

$$\mathrm{Log}_e(t_r - t_g) = \mathrm{Log}_e\, t_g \frac{N_l}{N_g} + \frac{1}{R}\left(\frac{\Delta H_{00}}{T} - \Delta S_{00}\right) + \frac{n}{R}\left(\frac{\Delta h}{T} - \Delta s\right). \tag{6}$$

Avec les mêmes conditions opératoires, un soluté i d'indice de rétention I a un temps de rétention défini par la relation (3) avec les grandeurs correspondantes $\Delta H^0_{\nu i}$ et $\Delta S^0_{\nu i}$. L'indice de rétention se calcule en utilisant l'équation (6), l'équation (3) appliquée au soluté i,

$$I = 100 \times \frac{(\Delta H^0_{\nu i} - T\,\Delta S^0_{\nu i}) - (\Delta H^0_{00} - T\,\Delta S_{00})}{\Delta h - T\,\Delta s}. \tag{7}$$

Cette équation vérifie les résultats expérimentaux concernant la variation homographique de l'indice de rétention avec la température [5], et sa variation sensiblement linéaire [6] si l'on considère la très faible valeur de Δs devant Δh.

La plupart des auteurs ont admis que l'enthalpie et l'entropie de vaporisation des solutés ne varie pas avec la température. Or, on constate qu'il n'en est pas ainsi [7]. Pour chaque alcane normal, l'enthalpie standard de vaporisation décroît de façon sensiblement linéraire avec la température, lorsque la température est inférieure de plus de 160° à sa température critique. Les grandeurs thermodynamiques définies précédemment deviennent alors :

$$\Delta H^0_{\nu i} = A_i + B_i T = 11\,900 - 13{,}5\,T, \tag{8}$$

$$\Delta S^0_{\nu i} = a_i + b_i T = 37{,}2 - 0{,}045\,T, \tag{9}$$

$$\Delta H_{00} = A_{00} + B_{00} T = 3\,040 - 9\,T, \tag{10}$$

$$\Delta S_{00} = a_{00} + b_{00} T = 26{,}7 - 0{,}045\,T, \tag{11}$$

$$\Delta h = A + BT = 1\,480 - T, \tag{12}$$

$$\Delta s = a + bT = 1{,}6. \tag{13}$$

Les valeurs numériques ont été calculées en utilisant les valeurs expérimentales ([7]) pour le cyclohexane et pour les alcanes normaux compris entre l'hexane et le décane.

A la température T, l'indice de rétention du soluté est alors défini par la relation

$$(14) \qquad I = 100 \times \frac{A_i - A_{00} + T(B_i - B_{00} - a_i + a_{00}) - T^2(b_i - b_{00})}{A + T(B - a) + T^2 b}.$$

Nous avons réuni les valeurs de l'indice de rétention du cyclohexane calculées avec les équations (7) et (14) dans le cas d'une solution idéale, et les valeurs expérimentales obtenues avec le squalane comme solvant (ligne 4).

Indices de rétention du cyclohexane :

T (°K)	343.	353.	373.	383.	403.
Équation (7)	635,3	635,5	636	636,3	636,8
» (14)	637,4	640,3	647,2	651,2	660,6
Expérimentaux	667	670	673,5	676	680

La précision des valeurs de l'indice de rétention dépend de la précision des mesures des grandeurs thermodynamiques utilisées dans les équations. De plus, les valeurs obtenues avec le squalane sont différentes des valeurs calculées en solution idéale. Ceci ne doit pas surprendre, car les coefficients d'activité du cyclohexane et de l'hexane sont respectivement égaux à 0,52 et 0,66 à 80°C ([8]). On peut discuter le choix de la phase squalane dite « apolaire » comme zéro de l'échelle des polarités, et la solution idéale conviendrait peut-être mieux.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

([1]) A. J. P. Martin, *Biochem. Soc. Symp.*, 3, 1949, p. 4.
([2]) A. T. James, *J. Chromatog.*, 2, 1959, p. 552.
([3]) E. Kovats, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1915.
([4]) L. Rohrschneider et M. K. Recklinhausen, *Advances in Chromatog.*, 4, 1967, p. 333, éd. M. Dekker.
([5]) M. Ducros, *Thèse*, Paris, 1962.
([6]) J. C. Loewenguth, *Z. Anal. Chem.*, 236, 1968, p. 170.
([7]) J. Graue, V. Berry et B. H. Sage, *Hydrocarbon Proces.*, 45, 1966, p. 191.
([8]) A. I. M. Keulemans, *Gas Chromatography*, 1959, p. 185, éd. C. G. Verver, Reinhold Publish. Corp.

(Laboratoire de Chimie appliquée analytique, Département de Chimie, Faculté des Sciences, 2, rue Didouche-Mourad, Alger, Algérie.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude quantitative des textures de recristallisation des alliages fer-chrome à 17 % de chrome à l'aide des figures de pôles directes et inverses.* Note (*) de MM. **Claude Masson**, **Richard Penelle** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

La détermination quantitative de la texture de recristallisation des alliages fer-chrome à 17 % de chrome par diffraction des rayons X, nous a permis de mettre en évidence cinq composantes majeures {111} ⟨110⟩, {111} ⟨112⟩, {112} ⟨110⟩, {100} ⟨110⟩, {110} ⟨100⟩ et de chiffrer leur densité. L'importance de la composante {100} ⟨110⟩ selon la tôle étudiée semble être à relier à l'intensité des rides formées au cours d'une déformation uniaxiale.

Les alliages fer-chrome présentent, lors d'une déformation uniaxiale telle que la traction, de nombreux défauts superficiels, sous forme de « rides » parallèles à la direction de laminage ([1]). Certains auteurs [([2]) à ([5])] ont suggéré que l'apparition de tels défauts au cours de la déformation serait liée à la structure du matériau et en particulier à l'existence d'orientations préférentielles.

Il nous a donc paru intéressant de déterminer les principales composantes de la texture de recristallisation de deux tôles présentant des défauts d'intensité différente. Ces composantes ont été mises en évidence à l'aide des figures de pôles directes (méthode de Schulz en réflexion); la fraction p_{hkl} des cristaux ayant un plan $\{hkl\}$ parallèle à la surface de la tôle polycristalline a été calculée à l'aide de la méthode des figures de pôles inverses [([6]), ([7])].

Les différentes intensités nécessaires pour calculer p_{hkl} ont été mesurées à partir des diagrammes de diffraction X établis à l'aide d'un diffractomètre à compteur proportionnel utilisant le rayonnement K_α du molybdène.

Dans cette étude, nous avons appelé A la tôle qui présente les défauts les moins prononcés et B celle dont les défauts sont le plus accusés.

Nous avons tracé pour ces deux tôles les figures de pôles directes {200} du plan parallèle à la surface de l'échantillon (*fig.* 1 et 2); nous avons pu mettre ainsi en évidence cinq composantes majeures de la texture de recristallisation, à savoir : {111} ⟨110⟩, {111} ⟨112⟩, {112} ⟨110⟩, {100} ⟨110⟩ et {110} ⟨100⟩.

Ces résultats ont été confirmés à la fois par les figures de pôles {110}, {112}, {222} de la surface de la tôle et par les figures de pôles {200} et {110} des surfaces perpendiculaires à la direction de laminage d'une part, et à la direction transverse d'autre part.

La comparaison des intensités relevées au centre de ces diverses figures de pôles montre que la composante {100} ⟨110⟩ est plus importante dans la tôle B que dans la tôle A; par contre, la composante {110} ⟨100⟩ est plus accusée dans la tôle A que dans la tôle B.

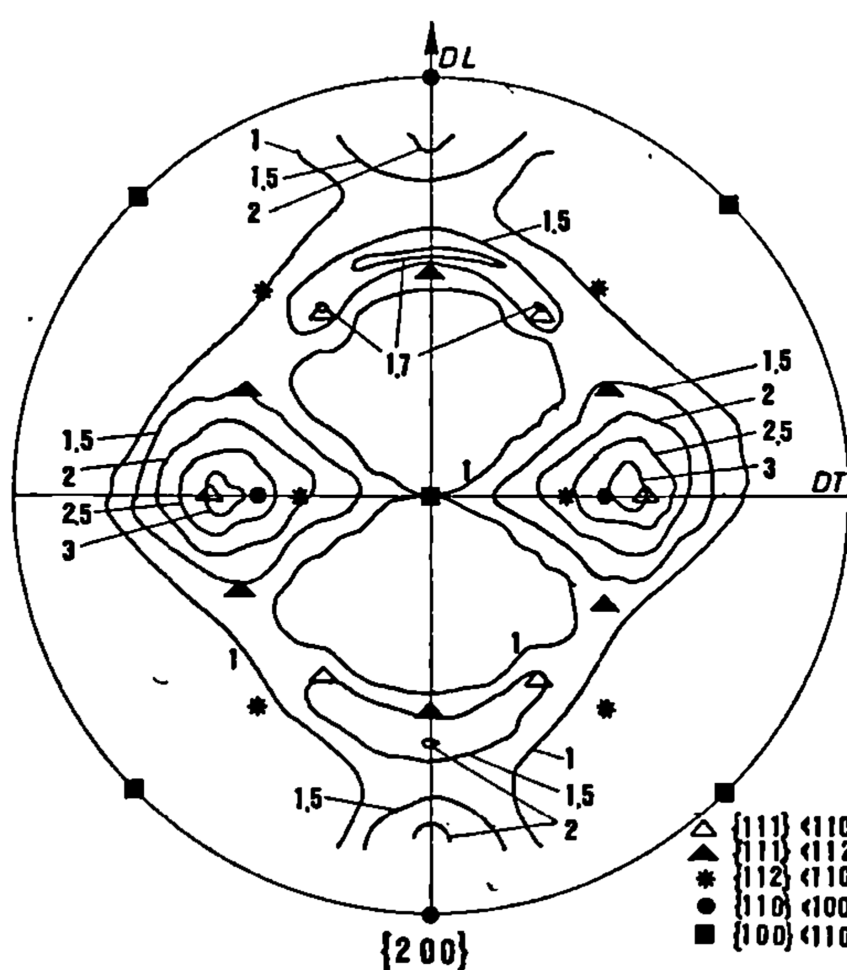


Fig. 1.

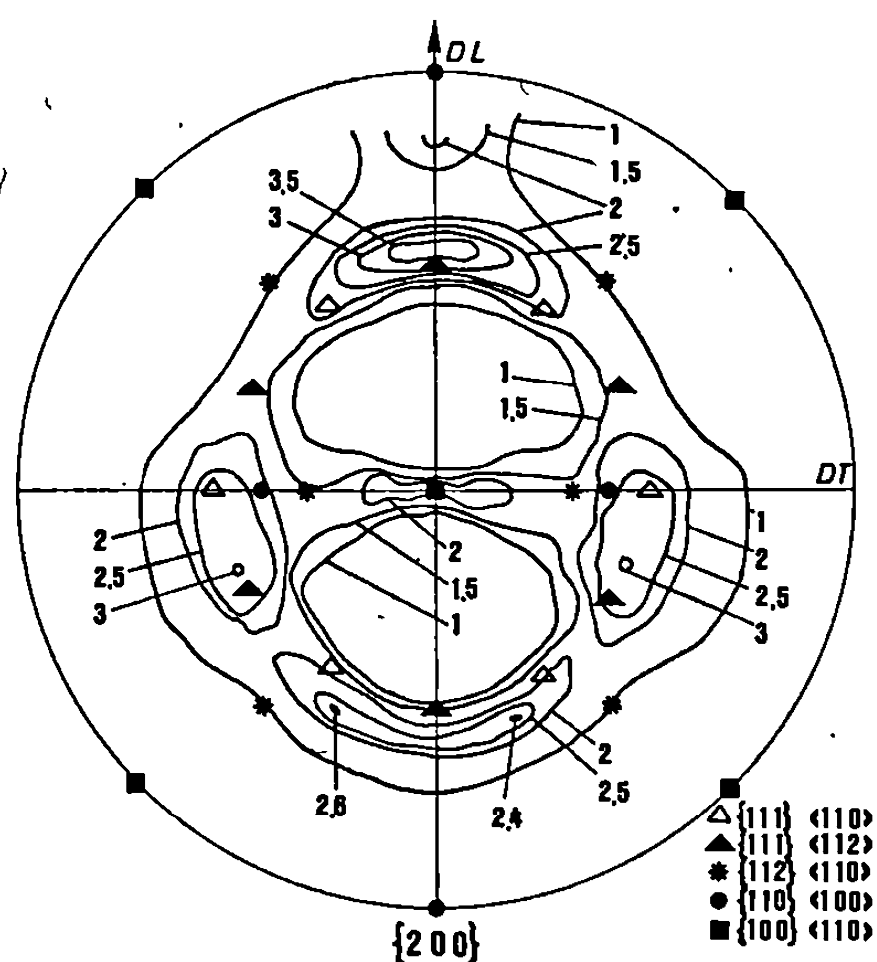


Fig. 2.

Fig. 1. — Tôle A.
Figure de pôles directe {200} du plan parallèle à la surface de l'échantillon.
Les intensités ont été rapportées à celles d'un étalon isotrope.

Fig. 2. — Tôle B.
Figure de pôles directe {200} du plan parallèle à la surface de l'échantillon.
Les intensités ont été rapportées à celles d'un étalon isotrope.

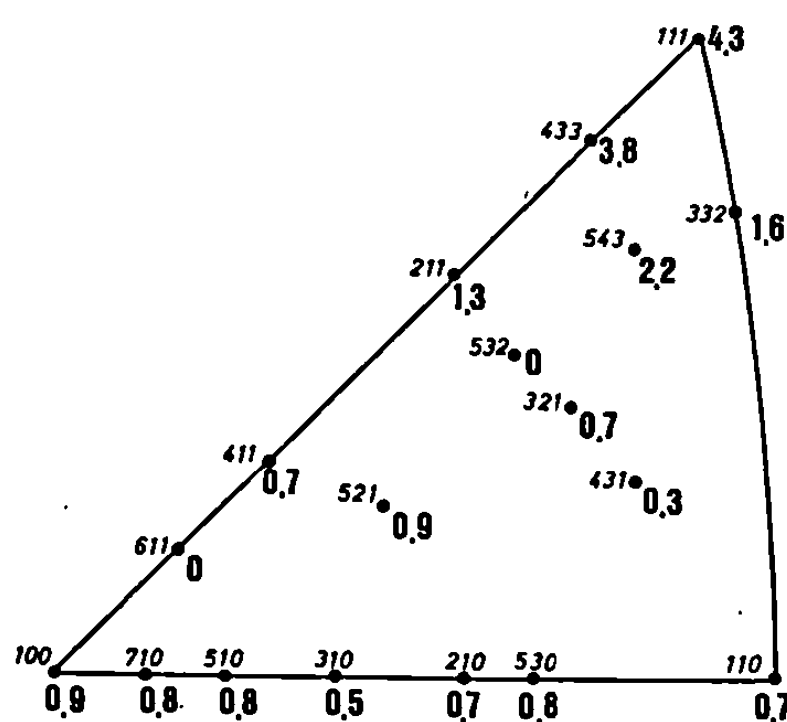


Fig. 3.

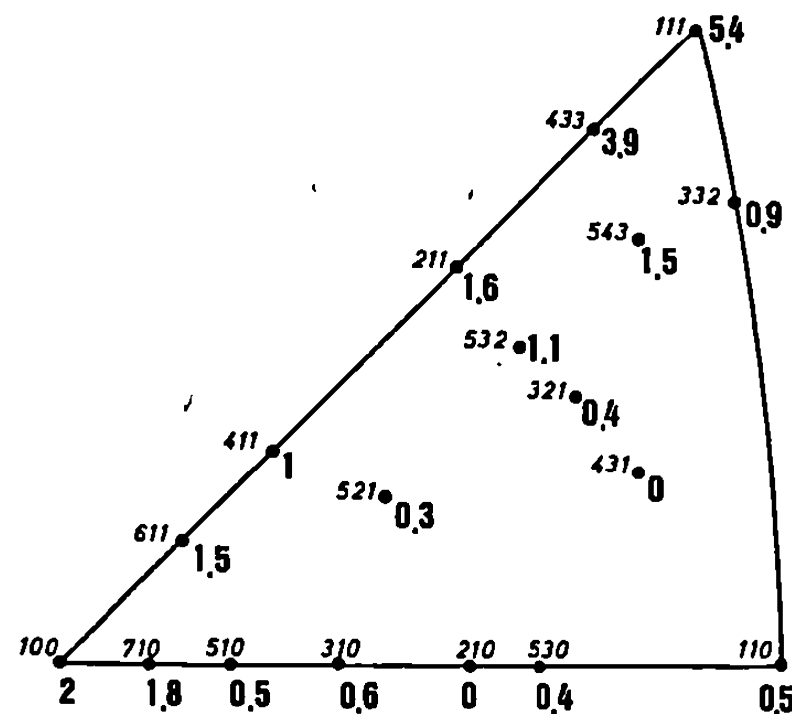


Fig. 4.

Fig. 3. — Tôle A. Représentation dans le triangle standard élémentaire de la distribution de la densité des pôles des principaux plans {*hkl*} étudiés.

Fig. 4. — Tôle B. Représentation dans le triangle standard élémentaire de la distribution de la densité des pôles des principaux plans {*hkl*} étudiés.

Nous avons pu chiffrer quantitativement l'importance des différentes composantes à l'aide de la méthode des figures de pôles inverses. Les figures 3 et 4 représentent pour chaque tôle la distribution de la densité des pôles des plans $\{hkl\}$ étudiés; en outre, nous avons calculé la proportion f_{hkl} des cristaux possédant un plan $\{hkl\}$ parallèle à la surface de l'échantillon, proportion qui se déduit de p_{hkl} par la relation

$$f_{hkl} = \frac{N_{hkl} \times p_{hkl}}{\sum N_{hkl} \times p_{hkl}},$$

où N_{hkl} est le facteur de multiplicité d'une famille $\{hkl\}$.

Pour les deux tôles A et B, la proportion des cristaux dont l'orientation se trouve à moins de 15° du pôle $\{111\}$ est de l'ordre de 50 %; en outre, la densité des pôles $\{112\}$ est sensiblement la même pour les deux tôles, la composante $\{112\}\langle 110\rangle$ peut à la limite être considérée comme une dispersion de la composante $\{111\}\langle 110\rangle$.

A l'exclusion des valeurs élevées de p_{hkl} autour du pôle $\{111\}$, qui sont communes aux deux tôles, l'échantillon B présente un deuxième renforcement à proximité du pôle $\{100\}$; en particulier il y a 20 % des cristaux à 15° de ce pôle alors que pour la tôle A il existe une distribution uniforme de la densité des pôles le long de la zone $\{100\}$-$\{110\}$.

L'étude à l'aide des figures de pôles directes et inverses nous a permis de tirer les conclusions suivantes : la texture de la tôle A peut être considérée comme formée de deux composantes faibles $\{100\}\langle 110\rangle$ et $\{110\}\langle 100\rangle$ dans une matrice $\{111\}$; celle de la tôle B est constituée d'une forte composante $\{100\}\langle 110\rangle$ dans une matrice $\{111\}$. Cette dernière texture semble, comme l'a suggéré Hung Chi Chao [2], favorable à la formation de rides lors d'une déformation uniaxiale.

(*) Séance du 19 octobre 1970.

(1) E. Pouillard et J. Drain, *Rev. Métallurgie*, 62, 1965, p. 803.
(2) Hung Chi Chao, *Trans. A. S. M.*, 60, 1967, p. 37.
(3) T. R. Thomson et J. M. Baker, *J. Aust. Inst. Metals*, 14, n° 2, 1969, p. 84.
(4) E. Pouillard et B. Osdoit, *Rev. Métallurgie*, 63, 1966, p. 679.
(5) E. Pouillard et B. Osdoit, *Rev. Métallurgie*, 66, 1969, p. 763.
(6) R. M. S. B. Horta, W. T. Roberts et D. V. Wilson, *Trans. A. I. M. E.*, 245, 1969, p. 2525.
(7) P. Boisot, G. Béranger et R. Penelle, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 257.

(Centre de Recherches métallurgiques,
de l'École des Mines de Paris,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 78,
60, boulevard Saint-Michel,
75-Paris, 6e).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'asymétrie des joints de grains sur la précipitation intergranulaire dans des bicristaux orientés d'aluminium-cuivre.* Note (*) de MM. **Jean Le Coze** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans un bicristal orienté d'alliage aluminium-cuivre, la densité des précipités intergranulaires dépend, non seulement de l'orientation relative des réseaux, mais aussi de l'orientation du plan de joint. Une série de bicristaux de flexion autour de [001] a montré que, généralement, la densité de précipités est la plus forte lorsque le joint est plan de symétrie des deux réseaux. Cet effet, particulièrement marqué pour les joints de macle de faible indice, est tout à fait appréciable si la désorientation des réseaux est faible, avec un angle voisin de 90°, alors qu'il n'est pas détectable pour les faibles désorientations dont l'angle est voisin de 0°.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons indiqué comment varie la densité des précipités intergranulaires, en fonction de la désorientation, dans des bicristaux orientés d'aluminium-cuivre. Il s'agissait uniquement de joints de grains dont le plan était de symétrie pour les deux réseaux

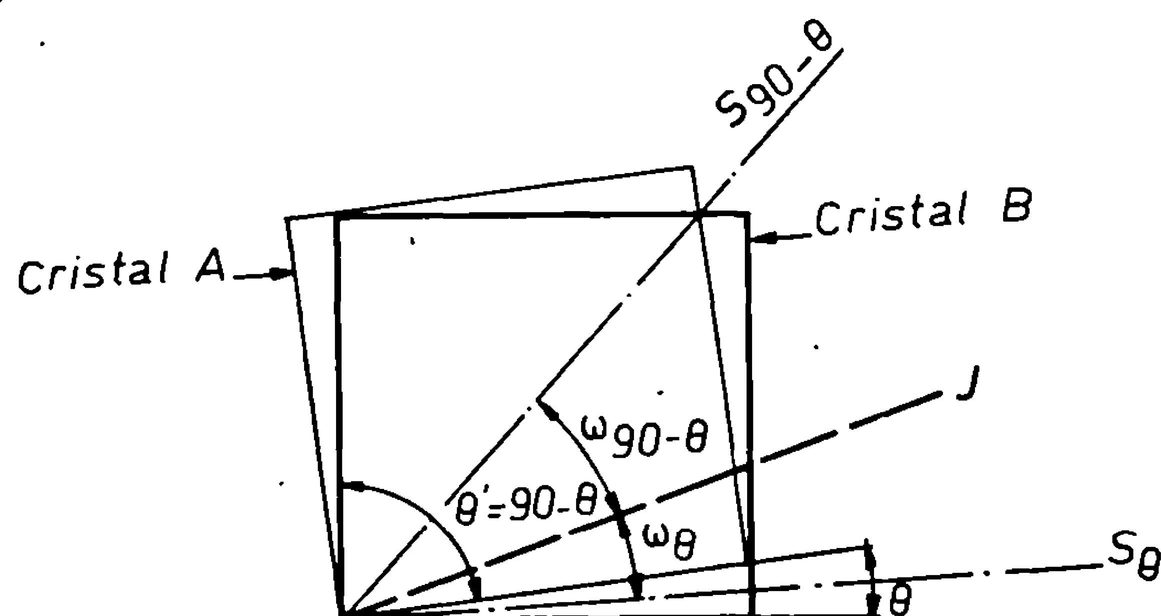


Fig. 1. — Définition des joints de grains asymétriques.

cristallins. Dans les mêmes conditions, nous avons pu examiner comment varie cette densité de précipités, lorsque le plan de joint s'écarte de la position symétrique.

Comme précédemment les bicristaux étudiés, de flexion autour de [001], étaient de teneur en cuivre voisine de 3,5 %. La formation des précipités intergranulaires a été obtenue par le traitement thermique décrit antérieurement ([1]).

La figure 1 montre que, pour une position donnée des réseaux du cristal A et du cristal B, il existe deux catégories de plans de symétrie S_θ et $S_{90-\theta}$. Les deux réseaux étant fixés on peut passer de façon continue d'un plan de symétrie à l'autre, en faisant tourner le plan de joint J de la position S_θ à $S_{90-\theta}$. De façon plus générale, on peut voir assez facilement qu'il suffit de faire varier la position de J dans un intervalle de 45° pour

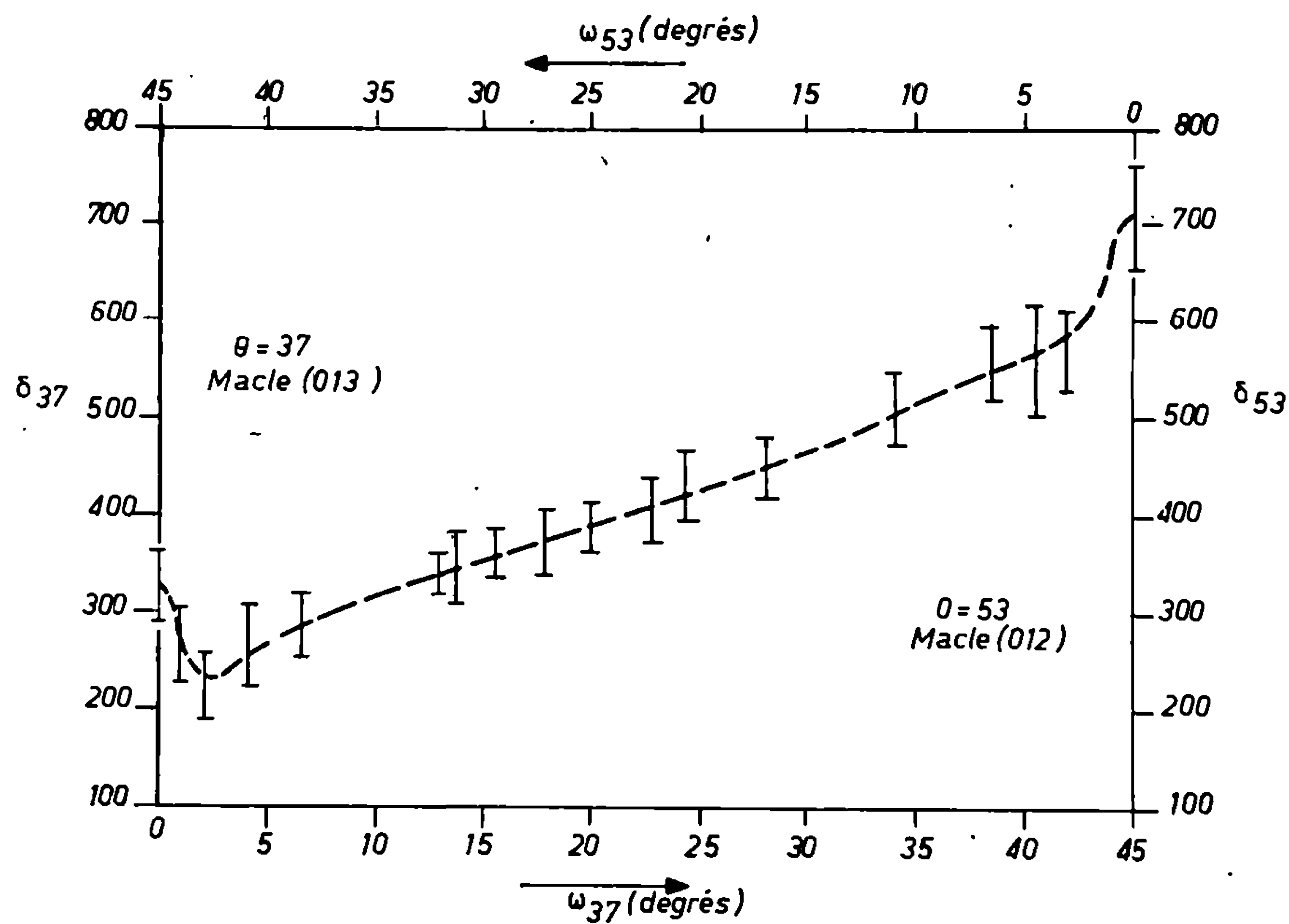


Fig. 2. — Densité de précipitation intergranulaire dans les joints asymétriques entre réseaux désorientés de 37° (ou 53°).

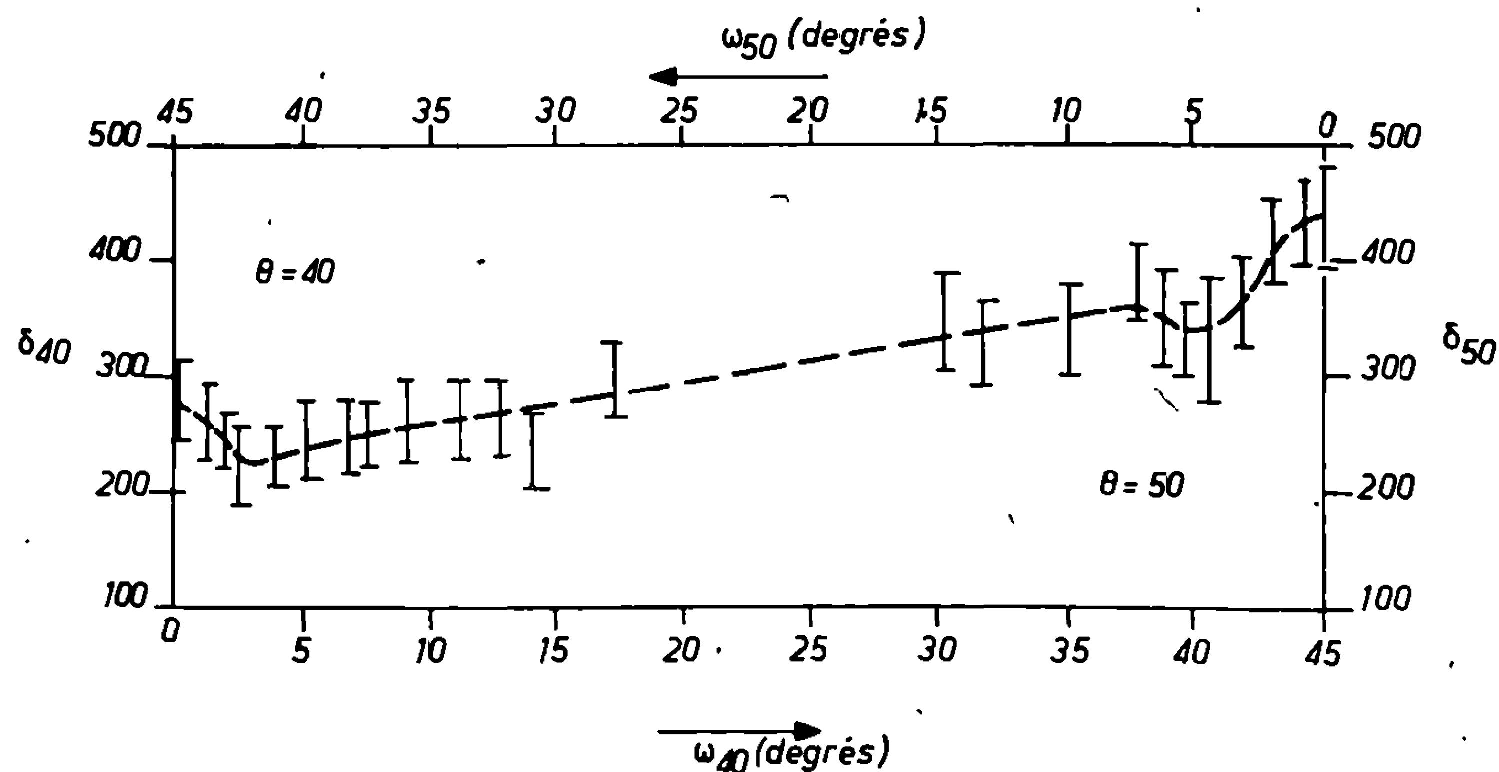


Fig. 3. — Densité de précipitation intergranulaire dans les joints asymétriques entre réseaux désorientés de 40° (ou 50°).

obtenir tous les types possibles de joints asymétriques; cet angle de 45° étant l'angle géométrique entre S_0 et S_{90-0}. Nous avons noté ω_0 l'angle entre J et S_0, et ω_{90-0} l'angle entre S_{90-0} et J.

La densité δ a été définie par le nombre de précipités comptés sur 1 mm de joints de grains. La densité δ_0 se rapporte au joint symétrique de désorientation θ.

La figure 2 montre comment varie δ lorsque le plan de joint passe de la position de macle (013), soit δ_{37}, à la position de macle (012), soit δ_{53}.

A partir des positions de symétrie exacte, on voit que la densité δ décroît d'abord brusquement et l'on observe ensuite une transition progressive. Bien que moins prononcé, cet effet apparaît dans la plupart des cas, ainsi qu'on peut le voir par exemple sur la figure 3 entre δ_{40} et δ_{50}. La figure 4 montre que l'écart par rapport à la position de symétrie a peu d'influence au voisinage de $\theta = 5^o$, contrairement à ce que l'on observe pour $\theta = 85^o$.

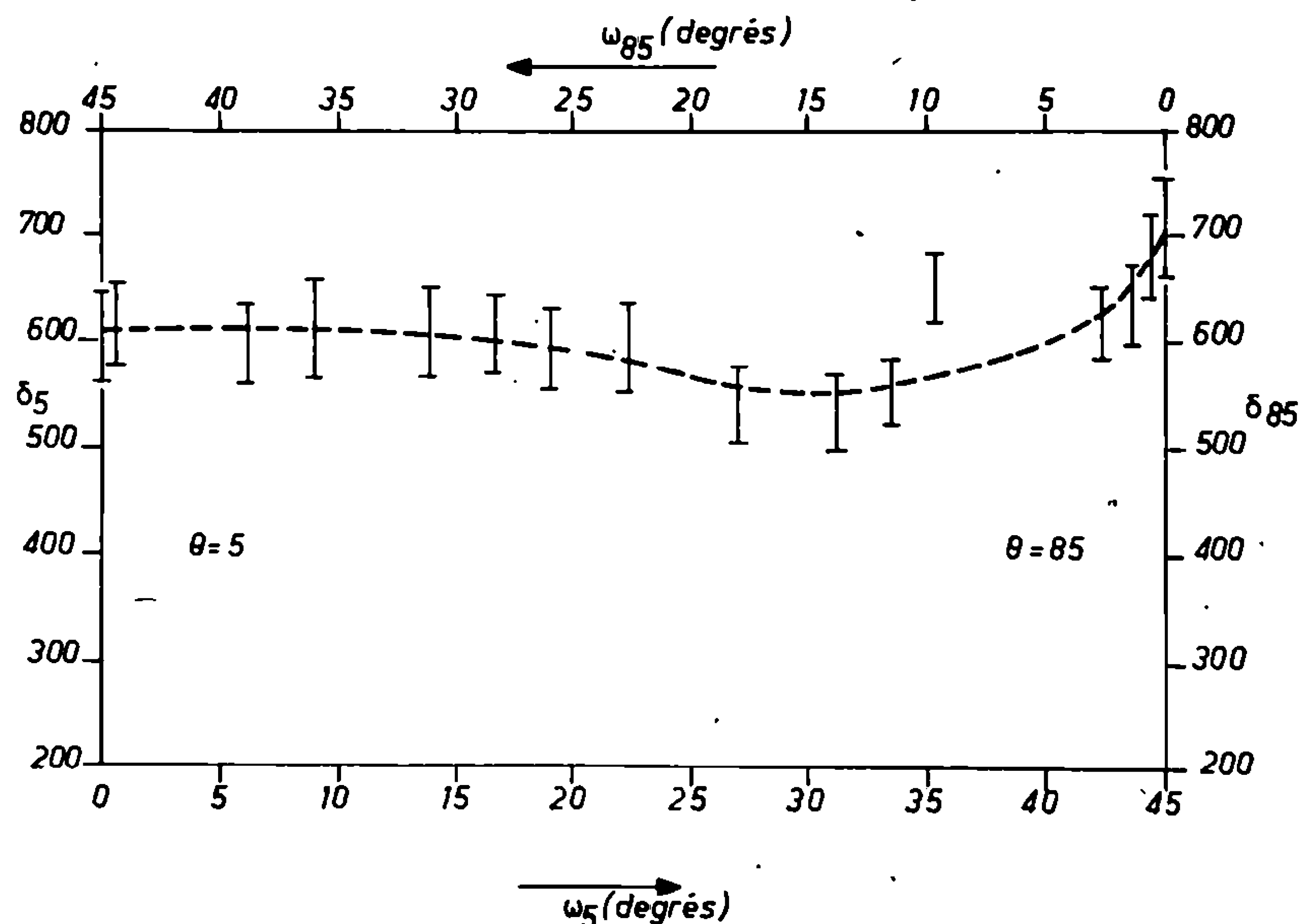


Fig. 4. — Densité de précipitation intergranulaire dans les joints asymétriques entre réseaux désorientés de 5° (ou 85°).

Dans l'ensemble, des résultats fournis par ce travail et des conclusions mises en évidence antérieurement par la variation de densité de précipitation en fonction de la désorientation des bicristaux ([1]), il nous semble possible de dégager l'idée générale suivante : dans les conditions expérimentales adoptées, le nombre de précipités par unité de longueur du joint de grains est plus élevé lorsque la coïncidence des réseaux cristallins est bonne, c'est-à-dire dans les macles symétriques de bas indice, et les joints de faible désorientation symétriques; toute perturbation géométrique dans le raccordement des réseaux, asymétrie ou forte désorientation, se traduit par une diminution de la densité des précipités intergranulaires.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

([1]) J. Le Coze, C. Ranson et C. Goux, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1120.

(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude des défauts retenus dans l'aluminium par trempe à* 4°K. Note (*) de M. **Jacques Hillairet**, Mlle **Viviane Lévy** et M. **Gilles Revel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La mise en œuvre de techniques de trempe à l'hélium liquide, ainsi que l'utilisation de métal ultrapur, nous ont permis de mieux analyser la nature des défauts présents dans l'aluminium en fin de trempe, et de séparer en particulier la contribution des bilacunes de celle des monolacunes. Nous montrons le rôle prépondérant que jouent les bilacunes dans la germination des boucles lacunaires.

Les techniques habituellement mises en œuvre pour la trempe des lacunes dans l'aluminium utilisent l'immersion dans un liquide : huile à température ambiante, eau à 0°C, parfois un mélange réfrigéré à — 20 ou — 40°C. Elles ne permettent pas, en général, d'éviter un temps de maintien plus ou moins prolongé à la température finale de la trempe, c'est-à-dire dans un domaine de température où les lacunes peuvent se réorganiser localement, en formant des bilacunes ou des défauts plus complexes. Pour essayer d'échapper à cet inconvénient, nous avons mis au point une technique de trempe à l'hélium liquide. L'échantillon est chauffé par effet Joule dans les vapeurs d'hélium immédiatement au-dessus de la surface d'un bain d'hélium liquide sous pression normale, et trempé par simple coupure du courant de chauffage. Pour des rubans de 30 μ d'épaisseur et de 0,5 mm de largeur, la vitesse de passage à 0°C est alors de 3 000°C/s.

Un autre paramètre important est la pureté du métal. Nous nous sommes attachés à nous affranchir des interactions lacunes-impuretés en préparant des échantillons dans lesquels la concentration en éléments étrangers dosés est inférieure à la partie par million ([1]). Nous avons également suivi l'influence des impuretés en étudiant plusieurs qualités d'aluminium :

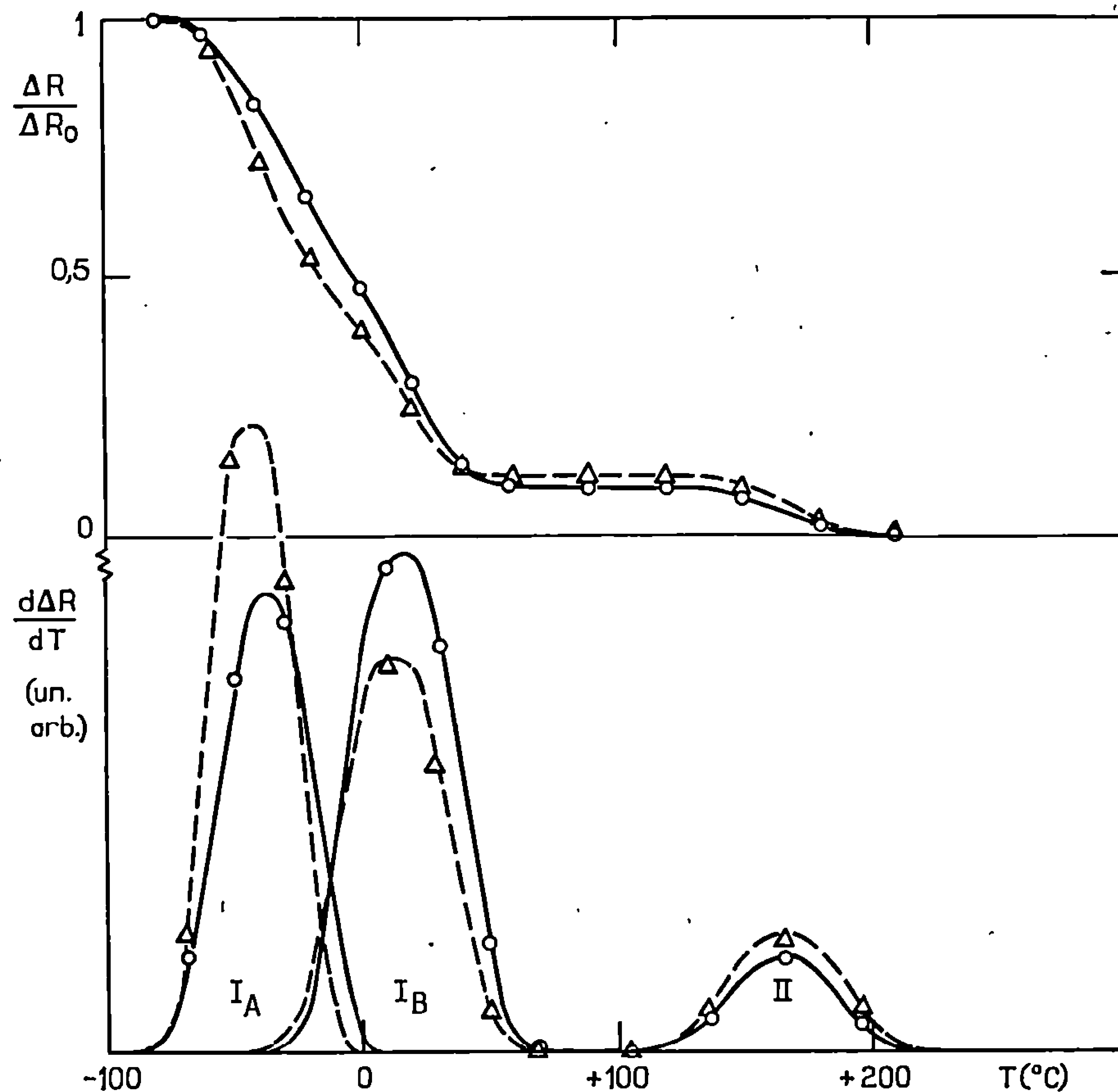
(i) Métal de double électrolyse standard, contenant 60.10^{-6} d'impuretés, dont les principales sont le cuivre (34.10^{-6}), le fer (12.10^{-6}), le zinc (8.10^{-6}) et le silicium (4.10^{-6}).

(ii) Métal de double électrolyse sélectionné, contenant moins de 12.10^{-6} d'impuretés (Si : 5.10^{-6}, Cu : 2.10^{-6}, Fe : 3.10^{-6}).

(iii) Aluminium préparé spécialement par la méthode de la fusion de zone à partir du métal précédent. La teneur totale en impuretés est de $0,4.10^{-6}$ pour 17 impuretés dosées ([1]). Dans l'état massif, le rapport des résistivités entre la température ambiante et 4°K est de l'ordre de 18 000.

Dans ces conditions, nous avons étudié les caractéristiques des lacunes retenues par la trempe au moyen de mesures de résistivité électrique

à 4,2°K. Nous avons notamment suivi leur élimination à l'aide de recuits isochrones. D'une manière générale, l'excès de résistivité après trempe se restaure en deux étapes, dont la plus importante se situe entre — 80 et + 60°C, et la seconde entre 100 et 200°C, température pour laquelle la



Restauration de la résistivité électrique après trempe depuis 450°C.
Recuits isochrones de 15 mn.
——— Aluminium de fusion de zone ($0,4.10^{-6}$);
– – – Aluminium de double électrolyse sélectionné (12.10^{-6}).

restauration est totale (*figure*). Le premier stade est complexe. Dans le métal ultrapur, il se décompose très nettement en deux sous-stades bien distincts, dont les caractéristiques sont les suivantes :

— Le sous-stade I_A apparaît pour des températures de trempe supérieures à 340°C et se développe rapidement lorsque la température de trempe augmente (tableau).

L'étude cinétique montre qu'il correspond à une réaction du second ordre. L'énergie d'activation correspondante, mesurée par la méthode des tangentes, ou par celle des cinétiques, varie de 0,42 à 0,50 eV selon la température de trempe. Cette énergie est faible, comparée aux valeurs généralement adoptées pour la migration des monolacunes

TABLEAU.

Amplitude relative des différents stades de restauration de l'excès de résistivité après trempe. Aluminium de fusion de zone.

Température de trempe (°C).	Sous-stade I_A (%).	Sous-stade I_B (%).	Stade II (%).
500	52	36	12
450	44	47	9
400	8	90	2
300	–	~100	–

(0,65 ± 0,06 eV) [2]. Ce sous-stade est vraisemblablement associé à la migration de bilacunes ou, plus généralement, de multilacunes très mobiles. L'ordre 2 de la réaction indique que ces défauts s'associent pour former des quadrilacunes ou autres amas plus importants et stables. Ce sont ces amas qui jouent le rôle de centres de nucléation pour la formation des boucles lacunaires.

— Le sous-stade I_B se situe aux environs de la température ambiante. Pour des trempes depuis 300°C, il représente à peu près la totalité de la résistivité trempée. Son amplitude augmente d'abord avec la température de trempe, puis présente une saturation. La cinétique observée correspond à une réaction d'ordre apparent supérieur à 1. L'énergie d'activation est de 0,65 ± 0,03 eV, quelle que soit la température de trempe. Cette valeur correspond à l'énergie de migration des monolacunes estimée par différence entre l'énergie d'autodiffusion [([3]), ([4])] et l'énergie de formation mesurée à l'équilibre [([5]), ([6])]. Nous pensons donc que ce stade est dû à la migration des monolacunes vers des puits où elles s'éliminent : joints de grains, dislocations préexistantes, ou amas formés au sous-stade I_A. Ce dernier mécanisme est d'autant plus actif que la densité d'amas est plus forte. Il en résulte alors une diminution du nombre de sauts d'élimination, ce qui explique que le stade se déplace vers les basses températures lorsque la température de trempe et, par suite, le nombre d'amas formés au cours de I_A augmentent (*figure*).

Quant aux caractéristiques du stade II, elles sont en bon accord avec toutes les observations antérieures. Ce stade est simple, centré sur 165°C, et ne devient important que pour des trempes depuis des températures supérieures à 400°C. Il traduit la dissolution des boucles de dislocations formées au cours du premier stade. Plus précisément, il convient de noter que l'amplitude de ce stade est liée directement à celle du sous-stade I_A. La microscopie électronique, effectuée sur les échantillons de résistivité, après trempe et recuit à + 60°C, confirme effectivement que la présence

de boucles lacunaires est toujours associée à l'existence de ce sous-stade I_A. Il apparaît donc que les amas lacunaires se forment essentiellement à partir des bilacunes (ou de multilacunes), et que les monolacunes ne jouent qu'un rôle secondaire dans l'agglomération, par exemple en assurant la croissance de germes préalablement formés.

Par ailleurs, lorsqu'on augmente la teneur en impuretés, on observe, à température de trempe égale, une augmentation de l'excès de résistivité trempé. L'effet est d'autant plus marqué que la température initiale de trempe est plus élevée. On observe surtout une modification importante du spectre de restauration. L'amplitude relative du sous-stade I_A augmente rapidement avec la teneur en impuretés, autrement dit la présence d'impuretés favorise la formation de bilacunes (*figure*). De plus, pour les teneurs les plus élevées en impuretés (60.10^{-6}), le premier domaine de restauration se complique beaucoup. On détecte au moins trois sous-stades, qui sont trop rapprochés pour qu'on puisse les analyser commodément.

En conclusion, nous avons pu distinguer, dans l'aluminium, les contributions respectives des monolacunes et des bilacunes, et étudier séparément les caractéristiques et le comportement de chacun de ces types de défauts. Bien entendu, la proportion de bilacunes trouvée correspond à la situation en fin de trempe, c'est-à-dire à un état sans doute assez différent de celui existant initialement à l'équilibre thermodynamique à haute température.

(*) Séance du 19 octobre 1970.

(1) G. Revel, *Thèse*, Centre d'Études de Chimie métallurgique, Paris, 1965.
(2) W. De Sorbo et D. Turnbull, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 83.
(3) T. S. Lundy et J. F. Murdock, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 1671.
(4) J. J. Spokas et C. P. Slichter, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1462.
(5) R. O. Simmons et R. W. Balluffi, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 52.
(6) G. Bianchi, D. Mallejac, C. Janot et G. Champier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1404.

(J. H. : *Section de Physique du Solide, C. E. N.-Grenoble*, Cedex n° 85, 38-*Grenoble-Gare, Isère;*
V. L. : *Section de Recherches de Métallurgie Physique, C. E. N.-Saclay*, B. P. n° 2, 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne);*
G. R. : *Centre d'Études de Chimie Métallurgique*, 15, *rue Georges-Urbain*, 94-*Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

de boucles lacunaires est toujours associée à l'existence de ce sous-stade I_A. Il apparaît donc que les amas lacunaires se forment essentiellement à partir des bilacunes (ou de multilacunes), et que les monolacunes ne jouent qu'un rôle secondaire dans l'agglomération, par exemple en assurant la croissance de germes préalablement formés.

Par ailleurs, lorsqu'on augmente la teneur en impuretés, on observe, à température de trempe égale, une augmentation de l'excès de résistivité trempé. L'effet est d'autant plus marqué que la température initiale de trempe est plus élevée. On observe surtout une modification importante du spectre de restauration. L'amplitude relative du sous-stade I_A augmente rapidement avec la teneur en impuretés, autrement dit la présence d'impuretés favorise la formation de bilacunes (*figure*). De plus, pour les teneurs les plus élevées en impuretés (60.10^{-6}), le premier domaine de restauration se complique beaucoup. On détecte au moins trois sous-stades, qui sont trop rapprochés pour qu'on puisse les analyser commodément.

En conclusion, nous avons pu distinguer, dans l'aluminium, les contributions respectives des monolacunes et des bilacunes, et étudier séparément les caractéristiques et le comportement de chacun de ces types de défauts. Bien entendu, la proportion de bilacunes trouvée correspond à la situation en fin de trempe, c'est-à-dire à un état sans doute assez différent de celui existant initialement à l'équilibre thermodynamique à haute température.

(*) Séance du 19 octobre 1970.

(1) G. Revel, *Thèse*, Centre d'Études de Chimie métallurgique, Paris, 1965.
(2) W. De Sorbo et D. Turnbull, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 83.
(3) T. S. Lundy et J. F. Murdock, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 1671.
(4) J. J. Spokas et C. P. Slichter, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1462.
(5) R. O. Simmons et R. W. Balluffi, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 52.
(6) G. Bianchi, D. Mallejac, C. Janot et G. Champier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1404.

(J. H. : *Section de Physique du Solide, C. E. N.-Grenoble*, Cedex n° 85, 38-*Grenoble-Gare, Isère;*
V. L. : *Section de Recherches de Métallurgie Physique, C. E. N.-Saclay*, B. P. n° 2, 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne);*
G. R. : *Centre d'Études de Chimie Métallurgique*, 15, *rue Georges-Urbain*, 94-*Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Dispersion de la rotation optique, dichroïsme circulaire et conformation du polyméthylthiiranne [ou poly(sulfure de propylène)] optiquement actif.* Note (*) de Mlle **Brigitte Sarrazin** et M. **Nicolas Spassky**, présentée par M. Georges Champetier.

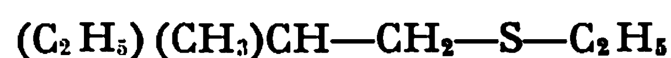
L'étude de l'activité optique du poly (—) S-méthylthiiranne permet de mettre en évidence un effet Cotton situé à 235 nm. Aucune conformation préférentielle ne semble prédominer en solution.

Le calcul des énergies conformationnelles, la dispersion rotatoire et le dichroïsme circulaire ont apporté de précieux renseignements sur la structure et la conformation des composés macromoléculaires. S'il en est ainsi dans le domaine des polypeptides, nous ne disposons que de peu d'informations pour des polymères synthétiques. Il faut citer les travaux effectués par Pino et coll. qui ont étudié des polymères vinyliques ayant un centre asymétrique dans la chaîne latérale [(1), (2), (3)] et, tout récemment, des composés à atomes de carbone asymétriques dans la chaîne principale (polyméthyloxiranne) (4).

Nous nous proposons, en particulier, d'examiner sous cet angle les propriétés du polyméthylthiiranne optiquement actif préparé par l'un de nous (5). Des recherches polarimétriques préliminaires avaient permis de mettre en évidence une différence de comportement entre le polyméthylthiiranne et le polyméthyloxiranne : le premier présente le même signe, positif, dans tous les solvants communs utilisés (chloroforme, benzène, dioxanne) alors que le second a un signe positif dans le chloroforme, l'éther et le cyclohexane et le signe opposé dans le benzène et les solvants aromatiques [(6), (4), (7)].

Le présent travail porte sur un échantillon de poly(—) S-méthylthiiranne obtenu par polymérisation de l'énantiomère lévogyre pur avec du tartrate de cadmium racémique. Les courbes de dispersion optique rotatoire et de dichroïsme circulaire du polymère en solution dans le dioxanne sont données sur la figure (*a* et *b*). Les spectres ont été enregistrés sur un appareil « Cary 60 » pour la dispersion rotatoire et « Jouan » D-II pour le dichroïsme. Le spectre de dispersion de la rotation optique présente un minimum à 280 nm et un maximum à 248 nm; le spectre de dichroïsme circulaire montre un seul effet Cotton positif observable à 235 nm.

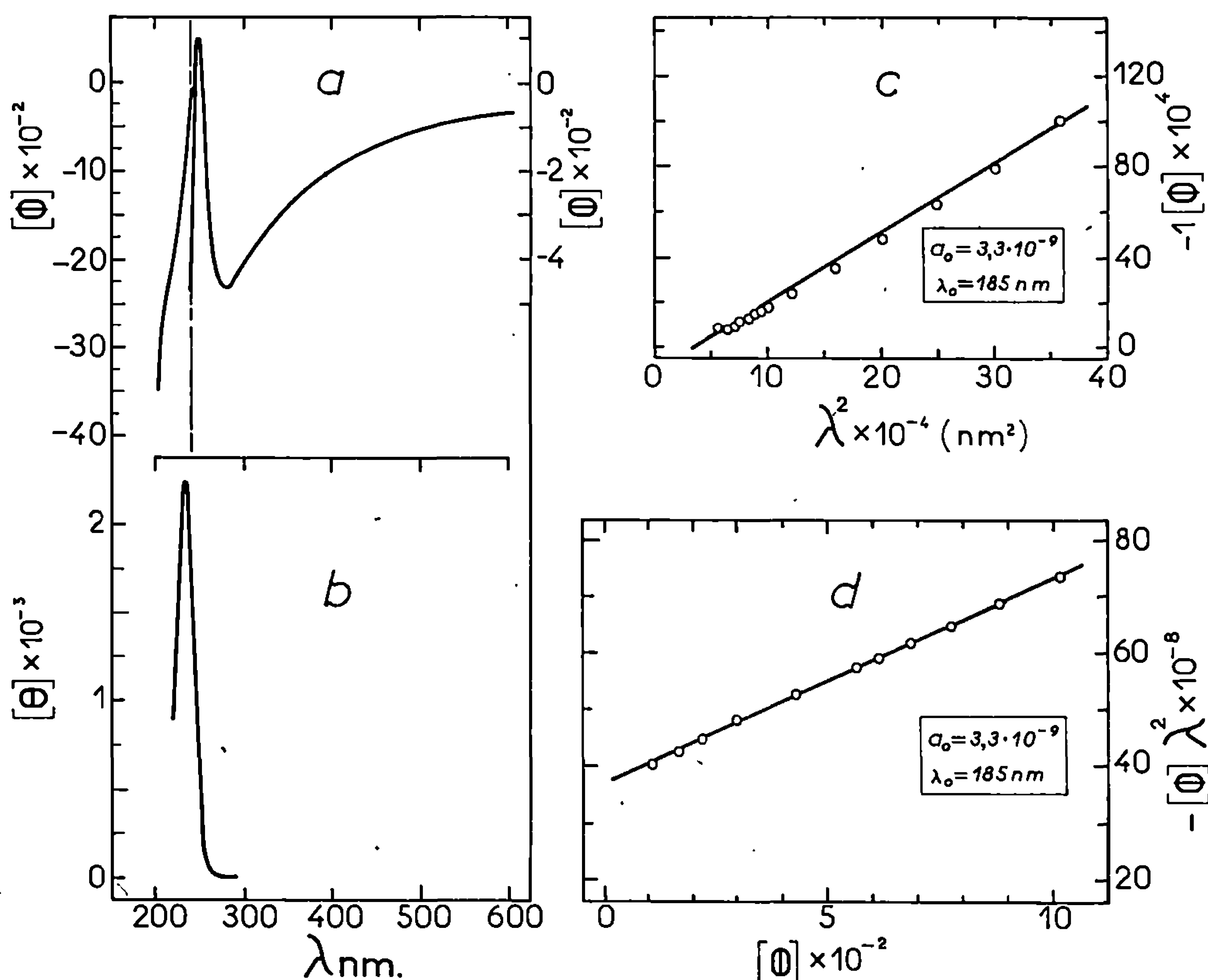
Pour faciliter l'interprétation des résultats, nous avons voulu comparer ces courbes avec celles d'un composé modèle, le sulfure d'éthyle et d'isopentyle :



$$(C_2H_5)(CH_3)CH{-}CH_2{-}S{-}C_2H_5$$

qui a été préparé d'après une méthode analogue à celle décrite par Salvadori (8). Nous avons retrouvé en dichroïsme circulaire un effet Cotton

négatif à 245 nm, un positif à 235 nm et de nouveau un négatif lorsque la longueur d'onde décroît, effets Cotton analogues à ceux décrits par Salvadori [9]. Ce spectre est très différent de celui du polymère. Ce fait est dû à la conformation la plus probable adoptée par l'unité monomère en solution, conformation qui est différente de celle du polymère [10].



Activité optique du poly (—) S-méthylthiiranne en solution dans le dioxanne.

(*a*) Spectre de la dispersion de la rotation optique;
(*b*) Spectre de dichroïsme circulaire;
(*c*) Graphe de Lowry et constantes;
(*d*) Graphe de Doty-Yang et constantes.

Parmi les différents facteurs pouvant influencer l'activité optique de nos polymères, nous avons étudié en premier lieu le rôle du solvant. Nous avons établi les spectres de dispersion de la rotation optique de ces composés dans divers solvants. Le pouvoir rotatoire est plus faible (30 % environ à 248 nm) dans le benzène que dans le chloroforme et le dioxanne. Pour ce dernier, la courbe de dispersion simple, après déduction de l'effet Cotton à 235 nm, obéit à l'équation de Drude à un terme (*fig. c* et *d*). Hirano et coll. [11] proposent pour les spectres de ce composé dans le benzène et

le chloroforme une relation de Moffitt pour la courbe de dispersion; ces auteurs n'ont pas tenu compte de l'effet Cotton aux alentours de 235 nm. Cependant notre analyse, sans déduction de l'effet Cotton, montre que la dispersion dans ces solvants obéit encore à la loi de Drude à un terme. L'effet Cotton observé peut être attribué à la transition



$$3P_{xS} \rightarrow 3d_{yzS} \text{ du soufre}$$

et celle à 185 nm à



$$3P_{xS} \rightarrow 3P_{yS} \text{ et } \sigma_{Sp^3C}.$$

La deuxième transition est environ 5 fois plus intense que la première. Aucune différence n'a été notée, sauf en ce qui concerne les amplitudes de l'effet Cotton observable, entre le polymère que nous avons étudié, préparé avec le tartrate de cadmium, et ceux préparés avec d'autres amorceurs anioniques ou cationiques. Pour l'instant, il ne nous a pas été possible d'effectuer un fractionnement satisfaisant de nos polymères et, par conséquent, d'étudier l'influence de la stéréorégularité sur l'activité optique.

L'étude spectropolarimétrique du polyméthylthiiranne en fonction de la température, entre 12 et 72°C dans le dioxanne, montre qu'il existe au moins trois états en équilibre. Cette étude dans d'autres solvants n'a pas apporté d'informations nouvelles. Les spectres nous paraissent résulter de la sommation des activités optiques des nombreuses conformations possibles observées ([10]).

Les calculs des énergies conformationnelles pour le polyméthylthiiranne et le polyméthyloxiranne ont montré, qu'en fait, il n'existe aucune conformation d'énergie suffisamment basse pour être la seule en solution et nous pouvons seulement parler d'un domaine de stabilité pour lequel les encombrements stériques sont faibles. Les minimums observés sont séparés par des barrières d'énergie basses et ne nous paraissent donc pas significatifs pour choisir une structure préférentielle. Cette incertitude ne provient pas des approximations faites pour les calculs, mais de la multiplicité des structures possibles dans le domaine permis par la stéréochimie ([10]). Parmi ces structures, on retrouve celle qui est la plus stable à l'état solide ([12]).

En conclusion, nous pouvons dire que le polyméthylthiiranne et le polyméthyloxiranne sont des molécules d'une grande flexibilité, possédant un grand nombre de degrés de liberté grâce à la présence des atomes de soufre et d'oxygène. Les chaînes macromoléculaires adoptent une conformation mixte formée par une série de régions plus ou moins étendues de structures hélicoïdales différentes reliées entre elles par des zones de configurations statistiques désordonnées.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) P. Pino, *Adv. Polymer Sci.*, 4, 1965, p. 393.

(2) P. Pino, P. Salvadori, E. Chiellini et D. L. Luisi, *Pure and Applied Chemistry*, 16, 1968, p. 469.

(3) P. Pino et P. L. Luisi, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 130.
(4) E. Chiellini, P. Salvadori, M. Osgan et P. Pino, *J. Polym. Sci.*, Pt A1, 8, 1970, p. 1589.
(5) N. Spassky et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4617.
(6) K. Matsuura, S. Inoue et T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, 86, 1965, p. 316.
(7) V. S. Livchitz, O. V. Krylov et E. J. Klabunobskij, *Probl. Kinel. Katal.*, 12, 1968, p. 263.
(8) P. Salvadori, L. Lardicci et M. Stagi, *Gazz. Chim. Itai.*, 98, 1968, p. 1400.
(9) P. Salvadori, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1203.
(10) B. Sarrazin, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1970; Rapport C. E. A. nº 4087, 1970.
(11) T. Hirano, S. Akutsu et T. Tsuruta, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A, 3 (2), 1969, p. 315.
(12) H. Sakakihara, Y. Takahashi, H. Tadokoro, P. Sigwalt et N. Spassky, *Macromolecules*, 5, 1969, p. 515.

(*Département de Biologie,*
C. E. N.-Saclay,
B. P. nº 2,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne
et *Laboratoire*
de Chimie macromoléculaire,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Paris,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la non-stœchiométrie de l'hydroxyapatite phosphostrontique.* Note (*) de MM. **Marcel Nadal**, **Jean-Christian Trombe** et **Gérard Montel**, présentée par Georges Chaudron.

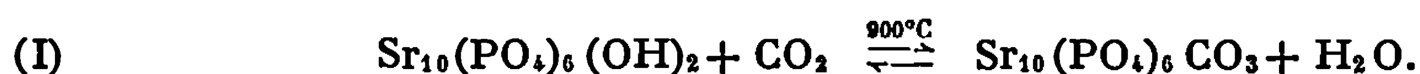
Les auteurs montrent que la composition de l'hydroxyapatite phosphostrontique calcinée vers 1000°C peut être légèrement différente de celle qui correspond à la formule $Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Cette non stœchiométrie porte, soit uniquement sur les ions hydroxyle, soit à la fois sur les ions hydroxyle et sur les cations Sr^{++}. La stabilité de l'apatite déficiente en strontium dépend des défauts en ions hydroxyle.
Le cas des apatites calciques est envisagé.

On admet généralement que la composition de l'hydroxyapatite phosphotrontique après calcination vers 1000°C est exprimée par la formule



$$Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2.$$

Il est possible, comme l'ont montré Wallaeys (1) et Akhavan Niaki (2), de remplacer les ions hydroxyle par des ions carbonate au cours d'une réaction que l'on peut écrire :



$$\text{(I)} \qquad Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + CO_2 \underset{}{\overset{900°C}{\rightleftharpoons}} Sr_{10}(PO_4)_6CO_3 + H_2O.$$

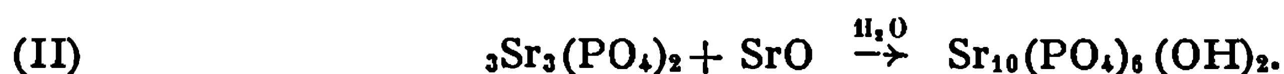
La teneur en carbonate des apatites carbonatées formées par substitution partielle ou totale des ions hydroxyle par des ions carbonate, peut être déterminée de façon beaucoup plus précise que la teneur en ions hydroxyle de l'hydroxyapatite initiale. Bonel a de la sorte observé que l'apatite la plus carbonatée présente en général un défaut en ions carbonate par rapport à la formule $Sr_{10}(PO_4)_6CO_3$, bien qu'apparemment tous les ions hydroxyle aient été remplacés par des ions carbonate (3).

Ce résultat nous a conduits à envisager l'éventualité d'une non stœchiométrie de l'hydroxyapatite strontique et à comparer les compositions et les propriétés d'hydroxyapatites préparées par deux méthodes différentes (4).

La première méthode de synthèse, mise au point par Akhavan Niaki (5) consiste en une neutralisation, à l'ébullition d'une solution aqueuse diluée d'acide orthophosphorique par la strontiane jusqu'au virage de la phénolphtaléine. Elle conduit à un précipité qui est séché à 80°C puis chauffé à l'air environ 3 h vers 1000°C. Cette méthode donne naissance à une apatite exempte de phosphate tristrontique si l'on ajoute lors de la neutralisation un excès de base. On peut éliminer la strontiane en excès par lavage de l'apatite calcinée avec de l'eau distillée décarbonatée : on obtient alors une apatite H_1 exempte de toute autre phase, dont les paramètres cristallographiques sont reportés dans le tableau. L'action du gaz carbonique sur cette hydroxyapatite ne conduit pas à une apatite carbonatée stoechiométrique.

La deuxième méthode de synthèse consiste en une réaction à l'état solide entre le phosphate tristrontique et la strontiane pris dans les proportions

stœchiométriques correspondant à la réaction (II), et chauffés vers 1000°C en atmosphère chargée de vapeur d'eau ([4]),



(II) $$3Sr_3(PO_4)_2 + SrO \xrightarrow{H_2O} Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2.$$

La réaction est très lente mais elle conduit, après un ou deux mois, à une hydroxyapatite H_2, exempte de toute autre phase et dont la carbonatation poussée donne naissance à l'apatite carbonatée phosphostrontique

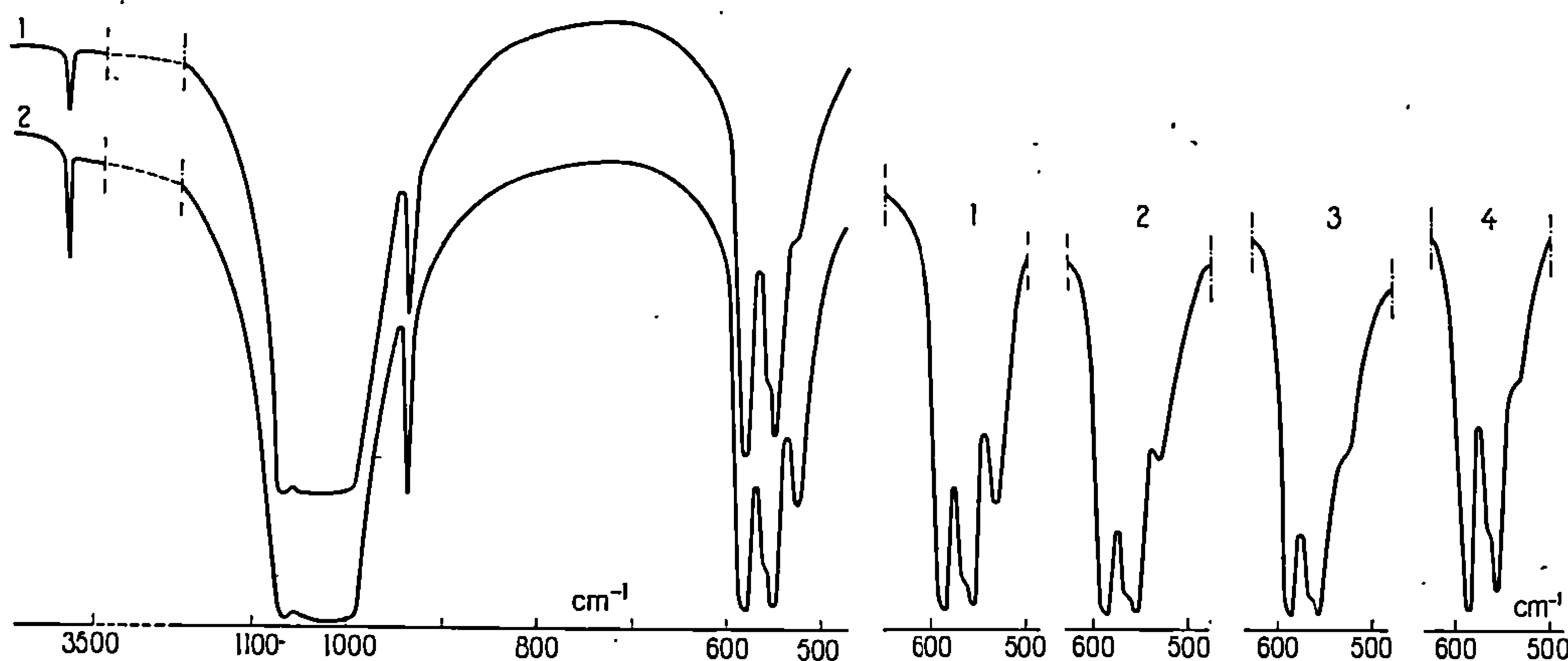


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres d'absorption infrarouge dans le domaine compris entre 500 et 3 700 cm^{-1}. (1) de l'hydroxyapatite H_1; (2) de l'hydroxyapatite H_2.

Fig. 2. — Spectres d'absorption infrarouge dans le domaine compris entre 500 et 600 cm^{-1}.
(1) de l'hydroxyapatite H_2;
(2) de l'hydroxyapatite H_2 calcinée à l'air vers 1000°C;
(3) de l'hydroxyapatite H_2, lavée et calcinée 3 h à l'air vers 1 000°C;
(4) de l'hydroxyapatite H_1.

pratiquement stœchiométrique. Cette dernière observation permet de considérer que l'on a obtenu dans ces conditions, une hydroxyapatite sensiblement stœchiométrique.

Les paramètres cristallographiques de l'hydroxyapatite H_2 sont également reportés dans le tableau.

TABLEAU.

	H_1.	H_2.
Paramètres de l'hydroxyapatite phosphostrontique (Å)......	$a = 9{,}76_0$	$a = 9{,}76_0$
	$c = 7{,}28_8$	$c = 7{,}27_7$

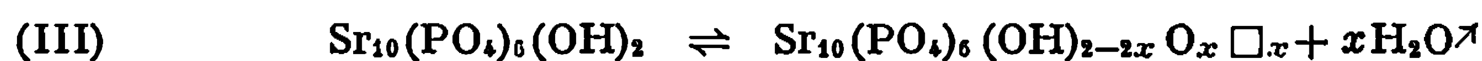
On remarque que seul le paramètre c de l'hydroxyapatite est affecté par la méthode de préparation utilisée. Mais la distinction entre les apatites préparées par les deux méthodes est plus nettement établie par la spectrométrie infrarouge comme le montre la figure 1.

On voit en effet qu'une bande ($\bar{\nu} = 536\ cm^{-1}$) que nous avons attribuée à un mouvement librationnel des ions hydroxyle ([4]) apparaît nettement

dans le spectre 2 correspondant à l'hydroxyapatite H_2 alors qu'elle se réduit à un épaulement dans le spectre 1 correspondant à l'hydroxyapatite H_1.

Ces résultats peuvent être interprétés en considérant le comportement de l'hydroxyapatite H_2 quand on la chauffe à l'air vers 1000°C : ce traitement provoque en effet une augmentation de son paramètre *c* d'environ 5.10^{-3} Å, et une diminution de l'intensité de la bande de libration des ions hydroxyle (*fig.* 2), spectres 1 et 2). Ces variations sont d'ailleurs réversibles.

Ces observations mettent en évidence une déshydratation partielle réversible de l'hydroxyapatite sensiblement stœchiométrique H_2, déshydratation qui conduit à une oxy-hydroxyapatite suivant la réaction

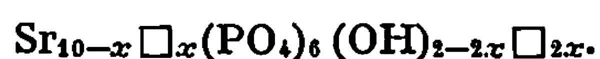


(III) $$Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightleftharpoons Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x\square_x + xH_2O\nearrow$$

Cependant, l'intervention d'une déshydratation partielle de l'hydroxyapatite H_2 ne permet pas de rendre compte de toutes les différences observées entre les hydroxyapatites obtenues par les deux méthodes.

Nous n'avons en effet jamais obtenu par la réaction (III) d'oxy-hydroxyapatite dont les paramètres cristallographiques et le spectre infrarouge correspondent exactement à ceux de l'hydroxyapatite H_1.

Ces différences peuvent être interprétées en considérant les effets d'un lavage à l'eau distillée décarbonatée sur l'hydroxyapatite H_2. La calcination à l'air pendant 3 h de cette apatite lavée conduit en effet à une apatite dont les paramètres cristallographiques et le spectre infrarouge, correspondent à ceux de l'hydroxyapatite H_1 (*fig.* 2, spectres 3 et 4). En outre, si l'on prolonge la calcination de l'hydroxyapatite H_2 lavée, celle-ci se décompose partiellement en phosphate tristrontique comme l'hydroxyapatite H_1. Il apparaît ainsi que les différences observées entre les apatites préparées par les deux méthodes sont dues essentiellement au lavage à l'eau distillée. Ce dernier traitement extrait certainement de la strontiane du réseau de l'hydroxyapatite strontique pour donner naissance à une hydroxyapatite présentant un défaut de strontium, de formule :



$$Sr_{10-x}\square_x(PO_4)_6(OH)_{2-2x}\square_{2x}.$$

Il est en effet possible de rendre compte de la formation de phosphate tristrontique à partir de cette dernière apatite si l'on admet qu'elle évolue au cours du chauffage vers une apatite plus stœchiométrique. Cependant, nous avons observé que le phosphate tristrontique ne se forme pas par chauffage prolongé de l'hydroxyapatite H_1 ou de l'hydroxyapatite H_2 lavée, si ce chauffage est réalisé en présence de vapeur d'eau. On voit donc que le phosphate tristrontique ne se forme que si l'hydroxyapatite a subi une déshydratation partielle telle que l'exprime la réaction (III) : *l'évolution de l'hydroxyapatite déficiente en strontium vers une apatite plus proche de la stœchiométrie est fonction de la concentration en défauts au niveau des sites des ions hydroxyle.*

Cette observation est confirmée par l'effet d'un chauffage en présence de vapeur d'eau du mélange de phosphate tristrontique et d'apatite, obtenu par la décomposition précédente : ce traitement entraîne, en effet, une reconstitution de l'hydroxyapatite présentant un défaut de strontium.

Ces résultats s'appliquent également à l'hydroxyapatite phosphocalcique calcinée : cependant, les écarts à la stœchiométrie sont plus difficiles à mettre en évidence, et les facteurs qui conditionnent l'évolution par chauffage d'une hydroxyapatite déficiente en calcium ne sont pas encore établis de façon certaine.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) R. WALLAEYS, *C. R. Coll. intern. Chimie pure et appliquée*, Münster, Westph., 1954, p. 183.

(2) A. N. AKHAVAN NIAKI, G. MONTEL et R. WALLAEYS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1999.

(3) G. BONEL, *Thèse*, Toulouse, juin 1970.

(4) M. NADAL, *Doctorat de Spécialité*, Toulouse, juin 1970.

(5) A. N. AKHAVAN NIAKI, *Thèse*, Paris, 1959; *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 51.

*(Université Paul Sabatier,
Laboratoire de Chimie des Solides
et des Hautes températures,
associé au C. N. R. S.,
38, rue des Trente-Six Ponts,
31-Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des phases du système chrome-molybdène-soufre.*
Note (*) de MM. ROGER CHEVREL, JOSEPH GUILLEVIC et MARCEL SERGENT, présentée par M. Georges Chaudron.

Le composé $CrMo_2S_4$ et une solution solide s'étendant de $CrMo_2S_3$ à $CrMo_3S_4$ cristallisent respectivement dans le système monoclinique et triclinique. Les mesures de paramagnétisme montrent que dans ces phases le chrome est divalent et de haut spin, et que le molybdène ne joue qu'un faible rôle magnétique.

Dans une Note précédente (1), nous signalions la préparation du composé $CrMo_2S_4$, soit à partir des éléments, soit à partir du chrome et de la molybdénite; il était caractérisé par son diagramme X de poudre.

Des monocristaux de ce composé ont été obtenus vers 1150°C, par transport en phase gazeuse, en utilisant le chlore ou le brome; ces éléments sont introduits par adjonction de quantités calculées de $Mo_2S_5Cl_3$ ou de $Mo_2S_5Br_3$ (2). Ces solides, stables à l'air, perdent leur halogène à 400°C. $CrMo_2S_4$ se présente alors sous forme de plaquettes noires, d'éclat métallique.

Il cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres approximatifs ont été obtenus par enregistrement de l'espace réciproque ($MoK_\alpha = 0,711$ Å) à l'aide d'une chambre de Weissemberg et d'une chambre de précession de Buerger. Les extinctions systématiques relevées (hkl avec $h + k = 2n + 1$, et $h0l$ avec $l = 2n + 1$) sont compatibles avec les groupes $C\,2/c$ et Cc et montrent que $CrMo_2S_4$ est isotype de $FeMo_2S_4$ et de $CoMo_2S_4$ (3), composés dont l'étude structurale complète est en cours. Le test de Ramachandran (4) a montré que le groupe Cc, non centrosymétrique, devait être retenu.

Les caractéristiques cristallographiques de $CrMo_2S_4$ sont :

$$a = 11,841\ \text{Å}, \quad b = 6,489\ \text{Å}, \quad c = 13,480\ \text{Å}, \quad \beta = 119°40',$$
$$d_{\text{calc}} = 5,49, \quad d_{\text{mes}} = 5,31, \quad Z = 8.$$

Une solution solide du système Cr-Mo-S a été préparée sous forme monocristalline, par synthèse directe à 1150°C, dans un tube de silice scellé sous vide. Les limites de composition de cette phase triclinique, à la précision près des mesures de diffraction X, sont $CrMo_3S_4$ et $CrMo_2S_3$. Le tableau résume les caractéristiques cristallographiques pour la composition $CrMo_3S_4$, ainsi que le diagramme de diffraction X enregistré sur compteur ($CuK_\alpha = 1,541$ Å).

Dans le but de déterminer l'état d'oxydation des éléments dans ces phases, nous avons étudié leurs propriétés magnétiques entre 86 et 300°K, sous une pression d'hélium de 500 mm de mercure, dans un cryostat à azote liquide à chauffage interne.

TABLEAU.

$CrMo_3S_4$.

$a = 6,577$ Å, $b = 6,527$ Å, $c = 6,475$ Å,
$\alpha = 94°38'$, $\beta = 90°37'$, $\gamma = 98°$,
$d_{mes} = 5,43$, $d_{calc} = 5,43$, $Z = 2$.

$h\ k\ l$.	d_{obs}.	d_{calc}.	$\frac{I}{I_0}$.
1 0 0.....	6,492	6,511	100
0 0 1.....		6,453	
0 1 0.....		6,442	
1 $\bar{1}$ 0.....	4,939	4,939	6
0 $\bar{1}$ 1.....	4,766	4,761	10
$\bar{1}$ 0 1.....	4,646	4,635	8
1 0 1.....	4,533	4,533	6
0 1 1.....	4,380	4,380	2
1 1 0.....	4,303	4,288	7
1 1 $\bar{1}$.....	3,692	3,692	4
1 1 1.....	3,463	3,461	29
0 2 0.....	3,220	3,220	4
$\bar{1}$ 2 0.....	3,058	3,063	5
0 $\bar{1}$ 2.....	2,986	2,986	12
$\bar{2}$ 0 1.....	2,930	2,933	19
2 0 1.....	2,870	2,881	1
1 0 2.....		2,866	
$\bar{2}$ 1 1.....	2,760	2,763	22
1 $\bar{1}$ 2.....		2,761	
$\bar{1}$ 2 1.....	2,687	2,696	38
1 2 $\bar{1}$.....	2,592	2,596	17
2 1 1.....	2,485	2,495	17
1 1 2.....		2,485	
2 $\bar{2}$ 0.....		2,480	
1 2 1.....	2,452	2,451	34
0 $\bar{2}$ 2.....	2,382	2,380	7
$\bar{2}$ 0 2.....	2,318	2,318	9
1 $\bar{2}$ 2.....	2,300	2,301	13
$\bar{2}$ 2 1.....	2,265	2,271	13
2 0 2.....		2,266	
2 $\bar{1}$ 2.....	2,233	2,251	8

$h\ k\ l$.	d_{obs}.	d_{calc}.	$\frac{I}{I_0}$.
0 2 2.....	2,201	2,190	1
2 1 $\bar{2}$.....	2,151	2,153	45
0 0 3.....		2,151	
$\bar{3}$ 1 0.....		2,150	
$\bar{1}$ 2 2.....		2,149	
0 3 0.....		2,147	
2 2 0.....	2,144	2,144	35
0 $\bar{1}$ 3.....	2,090	2,093	18
0 $\bar{3}$ 1.....		2,090	
$\bar{1}$ 0 3.....	2,060	2,056	21
1 0 3.....	2,030	2,029	98
1 $\bar{1}$ 3.....	2,007	2,007	22
2 $\bar{2}$ 2.....		2,007	
2 2 1.....	1,993	1,993	17
0 1 3.....		1,991	
1 1 $\bar{3}$.....	1,975	1,979	7
3 1 0.....		1,975	
1 3 0.....	1,962	1,959	4
3 $\bar{2}$ 0.....	1,931	1,930	27
$\bar{2}$ 3 0.....	1,916	1,920	62
1 3 $\bar{1}$.....		1,919	
$\bar{2}$ 2 2.....		1,918	
3 1 $\bar{1}$.....		1,913	
3 $\bar{2}$ 1.....	1,860	1,864	6
0 $\bar{2}$ 3.....		1,862	
0 $\bar{3}$ 2.....		1,860	
$\bar{3}$ 0 2.....	1,813	1,819	30
$\bar{2}$ 0 3.....		1,813	

$CrMo_2S_4$ suit la loi de Curie-Weiss au-dessus de 130°K :

$$\chi = \frac{2,65}{T + 315};$$

le moment effectif est $\mu_{eff} = 4,6 \pm 0,1\ \mu_B$.

$CrMo_3S_4$ suit la loi de Curie-Weiss au-dessus de 170°K :

$$\chi = \frac{3,00}{T + 420};$$

le moment effectif est $\mu_{eff} = 4,9 \pm 0,1\ \mu_B$.

Dans ces deux cas, les moments sont voisins des moments du Cr^{2+} dans ses complexes de haut spin (4,4 à 4,9 μ_B); parmi les diverses possibilités d'états d'oxydation et de configurations électroniques pour le chrome et le molybdène, c'est la seule solution qui paraisse compatible avec les données expérimentales. De plus, le composé $FeMo_2S_4$, isotype de $CrMo_2S_4$, présente selon nos mesures un moment effectif de 5,5 μ_B, très voisin du moment du Fe^{2+} après couplage spin-orbite.

On en conclut que, dans ces phases, le molybdène ne joue qu'un faible rôle magnétique et que leurs structures comportent des liaisons Mo—Mo, par exemple sous forme de chaînes.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) R. Chevrel, M. Sergent et J. Prigent, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1135.

(2) J. P. Rannou et M. Sergent, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 734.

(3) J. Guillevic, R. Chevrel, M. Sergent et D. Grandjean, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.* (sous presse).

(4) G. N. Ramachandran et R. Srinivasan, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 410.

(*Laboratoire de Chimie minérale B,*
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'utilisation du chlorure d'iode* ICl *comme solvant.* Note (*) de MM. **Jacques Angenault** et **Jean-Claude Couturier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par analyse thermique directe du système ICl-$SbCl_3$ manifeste un composé 1/1, ICl_4Sb à fusion non congruente, péritectique à 35°C.
Ce composé présente une transformation allotropique, par échauffement après recuit, à 17,5°C. Un accident thermique à 0°C est observé sur $SbCl_3$ pur. La cryoscopie de ICl_4Sb dans ICl et la variation de la conductibilité des solutions correspondantes, militent en faveur d'une dissociation ionique très limitée avec formation de l'anion $SbCl_4^-$.

Dans le cadre des recherches de notre laboratoire sur les réactions en milieu liquide non aqueux, nous avons mis en jeu le chlorure d'iode ICl. Cette Note est limitée au système ICl-$SbCl_3$.

ICl est préparé par action sur l'iode du chlore solidifié à — 70°C dans un mélange alcool méthylique-carboglace. Un chauffage à 30-35°C pendant 48 h permet d'éliminer le chlore en excès et les traces de ICl_3. ICl est conservé et utilisé sous azote. $SbCl_3$ est obtenu à partir d'un produit « Merck » par distillation sous courant d'azote puis sous vide. ICl et $SbCl_3$ titrent plus de 99 %.

L'analyse thermique directe à l'échauffement des mixtes, préalablement fondus puis solidifiés et recuits 12 h à 15°C, donne trois paliers d'invariance.

	Péritectique.	Eutectique.	Transformation allotropique.
t°C	35	19	17,5

La composition de l'eutectique peut être définie avec une précision relativement bonne, 6 moles $SbCl_3$ pour 100. On ne peut tracer le graphique de Tammann du fait de la superposition des effets thermiques de l'eutectique et de la transformation allotropique.

Un composé 1/1 se manifeste, il subit une transition à 35°C et une transformation allotropique à 17,5°C. Un quatrième palier apparaît à + 7°C. Les accidents thermiques qui le marquent ne s'observent qu'aux environs de 50 moles $SbCl_3$ pour 100; ils n'apparaissent pas systématiquement pour différents mélanges de composition identique.

Des échantillons de $SbCl_3$, recuits 24 h à — 15°C montrent à l'échauffement, en analyse thermique directe et en ATD, un accident très net vers 0°C.

Nous avons essayé d'expliquer ces deux derniers phénomènes par analyse radiocristallographique. Un dispositif adéquat permet d'éviter l'humidité.

Pour $SbCl_3$ à + 10°C on obtient le diffractogramme déjà connu (ASTM 1-248). En calant l'appareil sur la raie la plus intense 5 Å on observe au refroidissement, une diminution très lente de son intensité.

Après un recuit de 12 h à — 10°C aucune raie n'apparaît plus. Un recuit ultérieur de 12 h à + 10°C redonne le système initial. Le phénomène observé semble se rapporter au passage d'une phase bien cristallisée à une phase mal cristallisée.

Pour ICl_4Sb l'impossibilité de pulvériser le produit rencontré : ICl_4Sb, sa fusion par broyage prolongé, l'absorption importante par Sb et I de la radiation CuK_α utilisée, n'ont pas permis d'obtenir un spectre X valable. D'autre part, des essais de cryoscopie dans les solvants organiques à point de fusion inférieur à + 7°C n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Il est, de ce fait, impossible d'émettre une hypothèse valable concernant l'accident observé à 7°C.

La courbe cryoscopique de $ISbCl_4$ (constante cryoscopique $\simeq$ 110) est établie à l'échauffement (60°C/h). Elle présente un premier tronçon sensiblement linéaire conduisant à une valeur de k voisine de 140. Au-delà de 1 g $ISbCl_4$ pour 100 g ICl la courbe cryoscopique s'abaisse très rapidement, l'élévation du point de fusion pouvant correspondre à la proximité d'un eutectique.

En admettant pour ICl la dissociation



$$2\,ICl \rightleftharpoons ICl_2^- + I^+,$$

la valeur obtenue pour k, assez proche de celle du solvant pur, correspond soit à l'absence de dissociation, soit à la dissociation avec un ion commun au solvant et au soluté :



$$ISbCl_4 \rightleftharpoons I^+ + SbCl_4^-.$$

La valeur de k supérieure à celle du solvant pur, milite plutôt en faveur de la seconde hypothèse.

La conductibilité de ICl ($2{,}5.10^{-3}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 20°C) varie très peu par addition de $ISbCl_4$; elle atteint $2{,}2.10^{-3}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$ pour 5,8 g $ISbCl_4$ pour 100 g ICl. Cet abaissement très faible semble indiquer que la dissociation de $ISbCl_4$ est extrêmement limitée.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(*Sorbonne, Chimie minérale,*
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude comparative des hydroxyhalogénures* Cd(OH)X (X = F, Cl, Br, I) [1]. Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **Daniel Groult**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des systèmes CdX_2-CdO-H_2O (X = F, Cl, Br, I) suivie de 25 à 200°C, fait apparaître les hydroxyhalogénures Cd(OH)X. Par radiocristallographie, deux variétés Cd(OH)X-α et β (X = Br ou I) ont été mises en évidence. La spectrographie infrarouge implique une symétrie de site équivalente pour chacune des mailles α et β. Les thermolyses des hydroxyhalogénures sont analogues, toutefois des oxysels se forment intermédiairement dans le cas du fluorure et du chlorure.

Nous nous sommes proposé de comparer les propriétés de l'hydroxyfluorure Cd(OH)F à celles des hydroxyhalogénures Cd(OH)Cl [2], Cd(OH)Br [3] et Cd(OH)I [4] décrites antérieurement.

Comme ses homologues, l'hydroxyfluorure [5] a été préparé par action de l'oxyde de cadmium sur les solutions d'halogénure neutre. Peu sensible à l'hydrolyse, il peut être isolé, après filtration, par lavage à l'eau, alors que le chlorure, le bromure ou l'iodure ne peuvent être traités, sans altération, que par l'éthanol ou le méthanol. Les résultats analytiques ont été groupés dans le tableau I.

Tableau I.

	t (°C).	Durée des essais.	CdX_2 (mole/1000 g).	Solides lavés. X/Cd.	Solides lavés. H_2O/Cd.	Méthode des restes. X/Cd.	Méthode des restes. H_2O/Cd.
Cd(OH)F	25	15 j	0,010 à 0,25				
	100	5 j	0,010 à 0,25	0,998	0,50	–	–
	200	5 h	0,010 à 0,25				
Cd(OH)Cl	25	15 j	0,020 à 3,10	1,003	0,53		
	100	5 j	0,026 à 3,10	0,995	0,50	1,000	0,51
	200	5 h	0,032 à 3,10	0,998	0,52		
Cd(OH)Br-α	100	5 j	0,055 à 1,85	1,002	0,51	1,000	0,49
	200	5 h	0,075 à 1,85	1,004	0,52		
Cd(OH)Br-β	25	15 j	0,030 à 0,065	0,983	0,51	1,000	0,49
Cd(OH)I-α	25	1 j	1,25	0,994	0,57	1,000	0,50
Cd(OH)I-β	25	15 j	0,050 à 0,25	0,992	0,52		
	100	5 j	0,100 à 1,50	1,000	0,54	1,000	0,50
	200	5 h	0,125 à 1,50	1,002	0,52		

Les zones de formation de ces différents composés varient peu avec la température, elles sont limitées, aux fortes concentrations, par la solubilité des sels neutres, très réduite dans le cas du fluorure.

Ces hydroxyhalogénures présentent des radiogrammes très nets; l'évaluation des distances réticulaires a permis d'affiner ou de déterminer les paramètres des mailles élémentaires. Les constantes cristallographiques [6] et les densités sont les suivantes :

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.	Groupe spatial.	Z.	Densité calc.	Densité obs.
Cd(OH)F :								
Orthorhombique...	4,826	5,521	3,426	90°	P *nnm*	2	5,40	5,32
Cd(OH)Cl [7] :								
Hexagonal........	3,665	3,665	10,235	120°	C 6*mc*	2	4,60	4,58
Cd(OH)Br-α :								
Monoclinique.....	6,502	7,327	6,434	111°48′	P 2_1/*c*	4	4,86	4,86
Cd(OH)Br-β :								
Orthorhombique...	7,325	12,096	6,440	90°	P *cab*	8	4,87	4,87
Cd(OH)I-α :								
Monoclinique.....	6,918	7,473	6,620	110°29′	P 2_1/*c*	4	5,31	5,31
Cd(OH)I-β :								
Orthorhombique...	7,458	12,962	6,624	90°	P *cab*	8	5,31	5,28

Les relations d'isomorphisme n'apparaissent donc qu'entre les bromures et les iodures α et β, isotypes des hydroxychlorures de zinc [8].

Seuls les spectres infrarouges de Cd(OH)F et Cd(OH)Cl avaient été donnés [9]. Les vibrations de valence et de déformation des groupements hydroxyle, dont les positions et les intensités sont précisées dans le tableau II, ont été identifiées par deutériation. Les distances Cd-OH ont été déduites, comme celles des trihydroxyhalogénures $Cd_2(OH)_3X$ (X = Cl, Br, I) [10], de la relation empirique de Hartert et Glemser.

TABLEAU II.

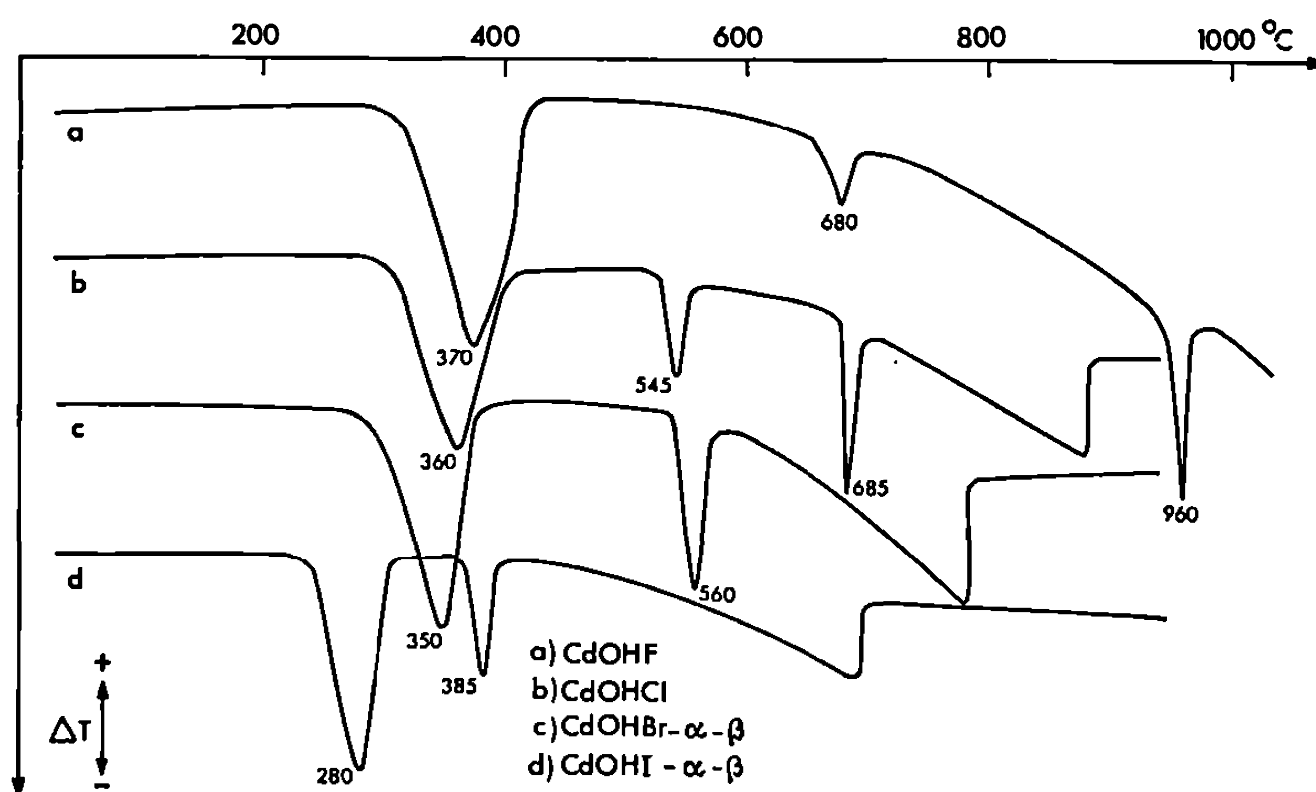
	ν (OH) (cm⁻¹).	ν (OD) (cm⁻¹).	δ (OH) (cm⁻¹).	δ (OD) (cm⁻¹).	ν (Cd-O) (cm⁻¹).	r_{OH} (Å).	Cd-O_H (Å).
Cd(OH)F........	3 350 (F)	2 500 (F)	970 (F)	710 (F)	420 (m)	1,25	2,22
	–	–	855 (F)	620 (F)	340 (F)	1,35	2,32
Cd(OH)Cl........	3 510 (F)	2 600 (F)	730 (F)	545 (F)	350 (m)	1,36	2,33
	–	–	–	–	290 (F)	–	–
Cd(OH)Br-α ou β...	3 500 (F)	2 590 (F)	760 (F)	570 (F)	345 (F)	1,34	2,31
	–	–	710 (F)	530 (F)	290 (F)	1,39	2,36
	–	–	690 (F)	510 (F)	–	1,41	2,38
Cd(OH)I-α ou β ...	3 500 (F)	2 580 (F)	745 (F)	555 (F)	320 (F)	1,36	2,33
	–	–	690 (F)	515 (F)	280 (F)	1,40	2,37
	–	–	670 (F)	500 (F)	–	1,42	2,39

L'évolution des vibrations de valence ν(OH) vers les basses fréquences et le relèvement des bandes de déformation δ(OH) vers de plus hautes fréquences indiquent, surtout dans le cas de l'hydroxyfluorure, la présence de liaisons par pont hydrogène entre les hydroxyles.

L'identité des spectres infrarouges des hydroxybromures et iodures, quelle que soit la variété cristalline considérée, implique une symétrie de site équivalente pour chacune des mailles α et β.

L'évolution thermique de ces différentes phases a été suivie à température ascendante, de 25 à 1000°C, à la vitesse de 300°C/h, par analyses thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD), à l'air ou sous courants d'azote et d'oxygène secs. Les résidus de thermolyse, obtenus à diverses températures, ont fait l'objet d'examens aux rayons X.

Nous avons reproduit sur la figure les courbes d'ATD enregistrées sous atmosphère d'azote préalablement déshydraté.



Les thermolyses débutent par une déshydratation endothermique traduite par les pics situés à 370, 360, 350 et 280°C, conduisant aux sels neutres et à l'oxyde : $2\,Cd(OH)X \rightarrow CdX_2 + CdO + H_2O$ (X = F, Br, I).

Dans le cas de l'hydroxychlorure, l'oxyde n'apparaît pas sur les radiogrammes, il se forme directement le dioxysel monoclinique $Cd_3O_2Cl_2$: $4\,Cd(OH)Cl \rightarrow Cd_3O_2Cl_2 + CdCl_2 + 2\,H_2O$.

Les examens aux rayons X révèlent au cours de la pyrolyse de Cd(OH)F la formation, de 370 à 650°C, de l'oxyfluorure Cd_4OF_6 par recombinaison de l'halogénure neutre et de l'oxyde.

L'évolution thermique se traduit ensuite par la décomposition des oxysels à 685 et 680°C. La fusion des sels neutres, issus de cette décomposition ou de la déshydratation, est marquée par les pics maximaux à 960, 545, 560 et 385°C. En définitive, les thermolyses aboutissent, après vaporisation des halogénures, à un résidu d'oxyde; toutefois, le fluorure, moins volatil, subsiste à 1000°C ([11]).

Sous atmosphère humide ou oxydante, les thermolyses sont moins comparables, par suite de réactions secondaires. Il y a, d'une part, hydrolyse du fluorure neutre et de l'oxysel en acide fluorhydrique et oxyde à partir de 500°C et, d'autre part, oxydation de l'iodure dès 400°C ([4]).

La nature et la formule de l'oxyfluorure ont été déterminées par étude du système CdF_2-CdO. Les mélanges pulvérisés, séchés à 200°C, fréquemment broyés, étaient contenus dans des creusets cylindriques de platine placés dans des tubes en pyrex scellés sous vide. Au bout de 15 jours à 450°C, les radiogrammes accusent la présence de l'oxysel, avec des traces de fluorure neutre pour une proportion d'oxyde de 22 %, des quantités notables d'oxyde pour un taux de 25 %, ce qui nous conduit à envisager la formule $3CdF_2$, CdO ou Cd_4OF_6 qui correspond théoriquement à 22,1 % d'oxyde.

Les distances réticulaires de ce composé sont les suivantes : 4,375 (f); 3,076 (FF); 2,846 (fff); 2,648 (f); 2,543 (ff); 2,266 (ff); 2,102 (f); 1,940 (ff); 1,891 (m); 1,872 (f); 1,833 (fff); 1,750 (ff); 1,722 (fff); 1,647 (ff); 1,624 (ff); 1,600 (F); 1,586 (ff); 1,539 (ff); 1,508 (ffff); 1,460 (fff); 1,444 (fff); 1,360 (fff); 1,329 (ffff); 1,325 (fff); 1,308 (ffff); 1,279 (fff); 1,252 (fff); 1,227 (fff); 1,217 (ff); 1,189 (ff); 1,185 (ff); 1,151 (fff).

Les hydroxyhalogénures Cd(OH)X (X = F, Cl, Br, I) forment donc une série dont la nature et les propriétés répondent à l'homogénéité de la famille des halogènes. Les stabilités à l'hydrolyse et à la thermolyse décroissent du fluorure à l'iodure. Des relations d'isotypie relient plus étroitement les bromures et les iodures.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) Note ultime relative à la Thèse de Doctorat d'État de D. Groult, enregistrée au C. N. R. S. sous le n° A. O. 4918.

(2) L. Walter-Lévy et D. Groult, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970 (sous presse).

(3) L. Walter-Lévy et D. Groult, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 220 et *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(4) L. Walter-Lévy et D. Groult, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 715 et 267, série C, 1968, p. 310.

(5) Isolé suivant cette méthode par W. Feitknecht et H. Bucher, *Helv. Chim. Acta*, 26, 1943, p. 2177.

(6) Déterminées, à l'exception de Cd(OH)Cl, en liaison avec J. W. Visser, Institut de Physique appliquée, TNO-TH, Delft, Pays-Bas.

(7) J. L. Hoard et J. D. Grenko, *Z. Krist.*, 87, 1934, p. 110.

(8) H. R. Oswald et W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 847.

(9) O. K. Srivastava et E. A. Secco, *Canad. J. Chem.*, 45, 1967, p. 3199.

(10) L. Walter-Lévy et D. Groult, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1966.

(11) L'interprétation de la thermolyse des sels Cd(OH)Cl (2) et Cd(OH)F diffère sensiblement de celle de E. A. Secco et coll., *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 1375; 47, 1969, p. 1045; 48, 1970, p. 1619.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, Esplanade de la Paix, 14-*Caen, Calvados,)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du bromochlorodifluorure de carbone sur* MoO_3, WO_3 *et* Cr_2O_3. Note (*) de M. **Marcel Chaigneau** et Mlle **Madeleine Chastagnier**, présentée par M. Paul Laffitte.

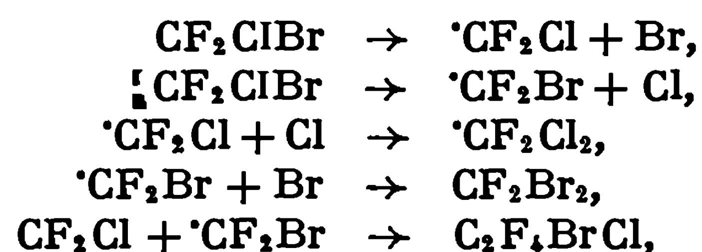
Dans des conditions expérimentales définies, les auteurs ont identifié, en plus des composés déjà connus : $CrCl_3$, $CrBr_3$, $MoOCl_2Br_2$, WO_2Cl_2, WBr_2, $WOCl_4$, un nouvel oxyhalogénure mixte de tungstène : WO_2ClBr.

Les réactions entre CF_2ClBr et divers composés minéraux ont déjà fait l'objet d'une communication à propos du mercure et de l'oxyde mercurique (1). Les résultats qui sont exposés dans cette Note sont relatifs à des oxydes de molybdène, de tungstène et de chrome.

Les expériences ont été réalisées, selon la méthode précédemment décrite, en chauffant l'oxyde en présence du gaz en tube scellé, pendant 2 h, en vue d'assurer l'équilibre de la réaction. Parfois, la durée de chauffage a été réduite à 30 mn ou à 1 h pour suivre les dernières étapes de la cinétique. Les oxydes mis en œuvre étaient, d'une part, les trioxydes de molybdène ou de tungstène en raison de leur stabilité à 500°C, d'autre part Cr_2O_3 au lieu de CrO_3 dont l'instabilité à cette température aurait entraîné une libération d'oxygène suffisamment importante pour provoquer des transformations notables de la phase gazeuse, au point de dénaturer le sujet de cette étude.

Les phénomènes observés peuvent être décrits en comparant, dans certains cas, l'évolution des phases gazeuses aux résultats analytiques obtenus à partir des composés solides halogénés qui se forment au cours des réactions.

La composition des gaz a été établie à la fois par spectrométrie de masse et par chromatographie en phase gazeuse, cette dernière méthode n'étant généralement prise en considération que par les résultats qualitatifs qu'elle est susceptible d'apporter. En tenant compte d'expériences effectuées à 350, 400 et 500°C, on constate que la décomposition de CF_2ClBr a lieu avec formation de dioxyde de carbone dont la teneur est croissante avec la température. La réaction est sensiblement totale à 500°C pour MoO_3 et WO_3, puisqu'il ne subsiste plus que des traces de CF_2Cl_2. Ce dernier composé prend naissance dès 350°C dans tous les cas et il est accompagné de CF_2Br_2 et de C_2F_4BrCl. L'existence de ces corps est explicable, selon les schémas suivants, si l'on suppose la formation intermédiaire de radicaux libres tels qu'ils ont déjà été signalés par L. A. Bigelow (2) :



$$CF_2ClBr \rightarrow {}^{\cdot}CF_2Cl + Br,$$
$$CF_2ClBr \rightarrow {}^{\cdot}CF_2Br + Cl,$$
$${}^{\cdot}CF_2Cl + Cl \rightarrow {}^{\cdot}CF_2Cl_2,$$
$${}^{\cdot}CF_2Br + Br \rightarrow CF_2Br_2,$$
$$CF_2Cl + {}^{\cdot}CF_2Br \rightarrow C_2F_4BrCl,$$

C_2F_4BrCl étant vraisemblablement l'isomère $ClF_2C\text{-}CF_2Br$.

D'autre part, dans le cas de Cr_2O_3, on constate la formation de composés plus riches en fluor représentés par CF_3Br et CF_3Cl.

Tous les essais ont révélé la présence de composés siliciés attribuables à des réactions secondaires entre les dérivés fluorés métalliques et les parois des tubes, ce qui est un phénomène général constaté pour la plupart des études entreprises dans de telles conditions.

Cr_2O_3. — La réaction de cet oxyde avec CF_2ClBr n'est perceptible qu'à 350°C et ne présente encore qu'une très faible intensité à 500°C. Les composés solides qui prennent naissance sont principalement le trichlorure de chrome (violet, sublimable) et le tribromure de chrome (vert, extrait par dissolution dans l'éthanol absolu). Ils sont accompagnés, à l'état de traces, de trifluorure de chrome, de fluorure de chromyle et de chlorure de chromyle. La prépondérance de $CrCl_3$ et $CrBr_3$ constitue l'équilibre avec la présence des dérivés trifluorés gazeux du méthane.

MoO_3. — Dès 400°C et surtout à 500°C, on obtient essentiellement des cristaux jaune mordoré, solubles dans l'eau et dans l'acide nitrique dilué, répondant à la formule $MoOCl_2Br_2$. Ce composé est instable à l'air, même dans les conditions habituelles de déshydratation. Sous vide, en présence de P_2O_5 et de chaux sodée, sa décomposition conduit lentement à la formation de $2\,MoO_3.MoO_2Br_2$.

WO_3. — Les halogénures et oxyhalogénures obtenus à partir de cet oxyde sont de nature variable selon la température. A 350°C, il n'a été possible d'isoler que WO_2Cl_2 (W %, calc. 64,11, tr. 62,3; Cl %, calc. 24,72, tr. 22,0) et WBr_2 (W %, calc. 53,49, tr. 53,25; Br %, calc. 46,51, tr. 46,58). A 400°C, c'est l'oxychlorure, $WOCl_4$, qui cristallise sous forme de tables rougeâtres nettement visibles au microscope (W %, calc. 53,81, tr. 53,89) et qui est accompagné, en faible quantité, de cristaux jaunes de WClBr se développant au refroidissement.

A 500°C, on ne constate plus que la formation d'un seul composé cristallisé sous forme de tables hexagonales de teinte jaune modoré de grande dimension (jusqu'à 4 mm de largeur). Les analyses correspondent à la composition suivante : WO_2ClBr (W %, calc. 55,5, tr. 55,4-55,04; Br %, calc. 24,13, tr. 22,53; Cl %, calc. 10,70, tr. 10,40). Cet oxyhalogénure mixte de tungstène est un composé nouveau dont le diagramme de rayons X est le suivant (chambre de 240 mm de circonférence, rayonnement CuK_α).

Intensité.	2*l*.	*d*.	Intensité.	2*l*.	*d*.
F	3,20	3,7047	f	67,1	1,8117
m	43,8	2,7232	f	71,5	1,7077
m	49,6	2,4149	ff	81,5	1,5149
mf	52,0	2,3074	ff	83,1	1,4886
f	62,4	1,9394			

C'est un corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque qui est instable à la température ordinaire et devient vert olive. Tout en

conservant le même aspect cristallin, il se transforme en WO_3 associé à de l'oxybromure WO_2Br_2 selon un rapport correspondant sensiblement à $2WO_3 . WO_2Br_2$.

En résumé, la réactivité de CF_2ClBr sur ces trois oxydes est particulièrement marquée à l'égard de WO_3. Parmi les halogénures et oxyhalogénures qui prennent naissance dans les conditions décrites, soulignons que le composé WO_2ClBr peut être obtenu avec facilité à 500°C.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) M. Chaigneau et Mlle M. Chastagnier, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1374.

(2) L. A. Bigelow, *Fluorine Chemistry*, J. H. Simons éd., 1, 1950, p. 373-390.

(Équipe de Recherche n° 42,
Service d'Analyse des Gaz du C. N. R. S.,
4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.)

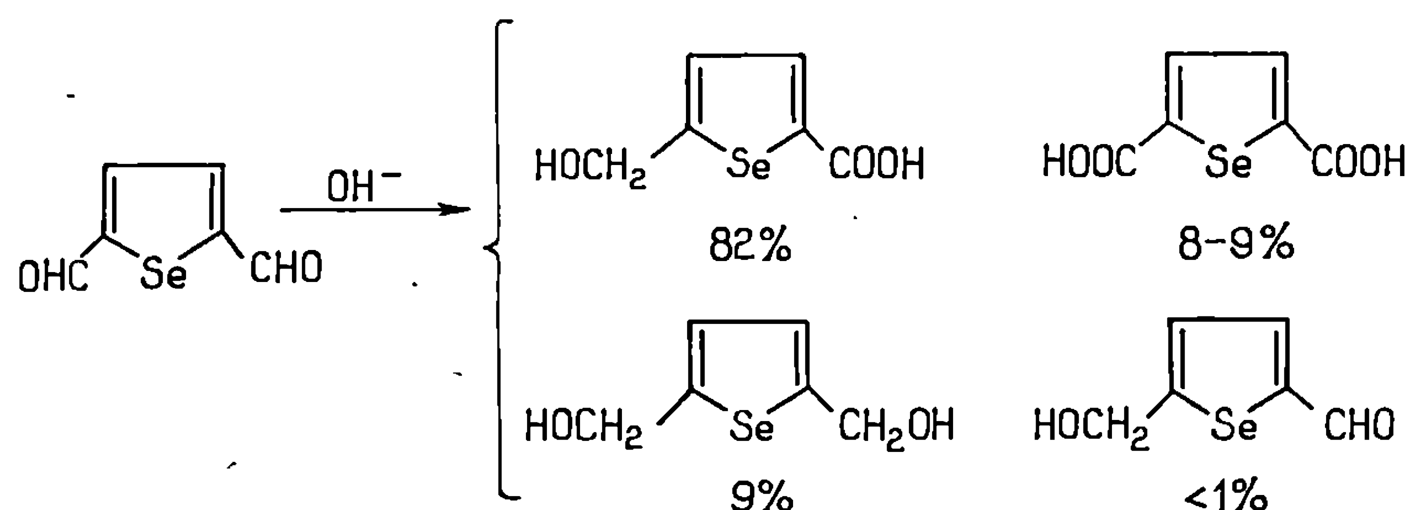
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réaction de Cannizzaro, appliquée aux diformylthiophènes et sélénophènes.* Note (*) de MM. **Claude Paulmier, Jean Morel, Daniel Semard** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

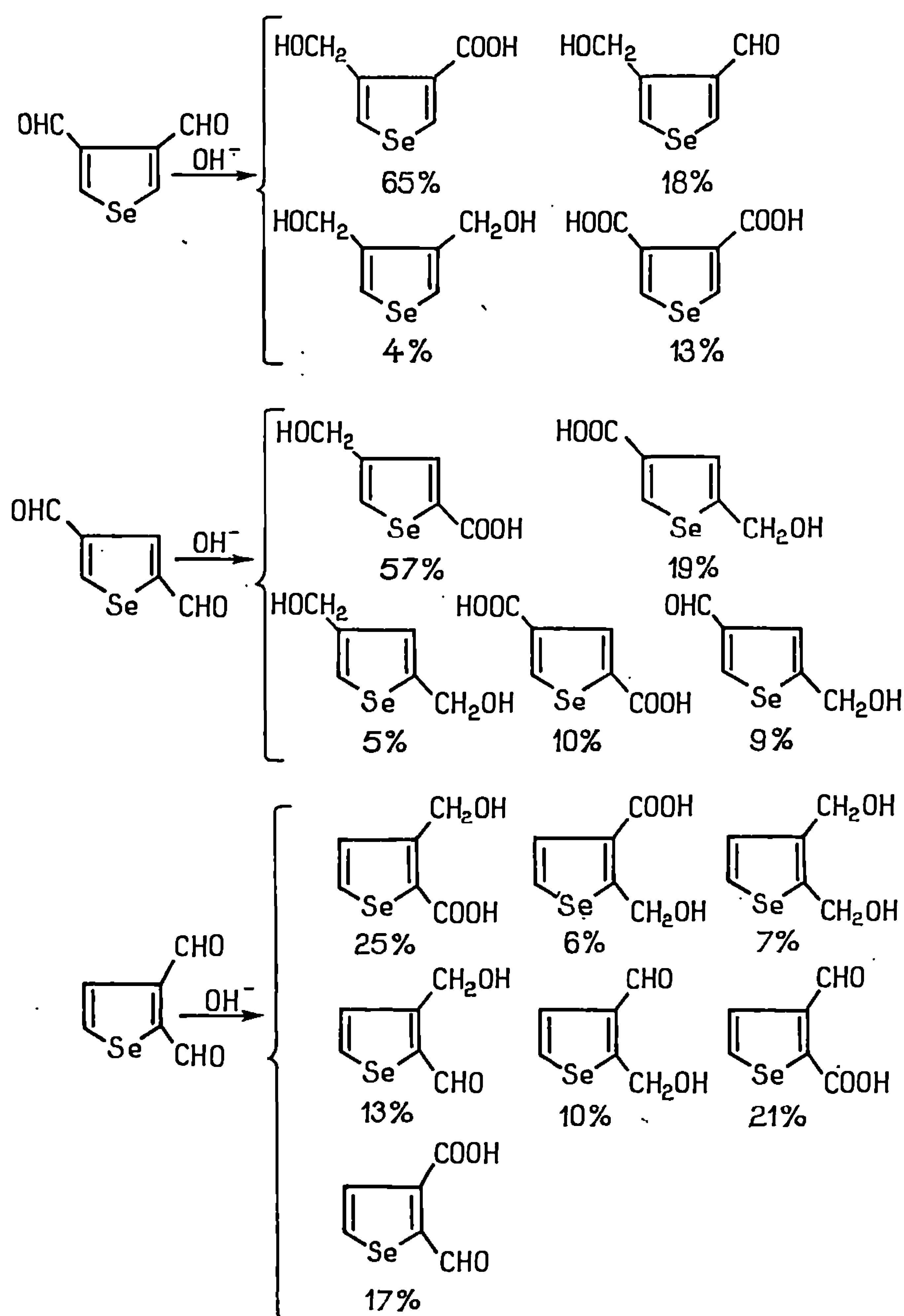
Nous identifions toutes les espèces chimiques formées au cours de la réaction de Cannizzaro appliquée aux diformylsélénophènes. Quelques essais effectués sur les diformylthiophènes conduisent à des résultats tout à fait comparables. Nous observons que, dans tous les cas, le transfert de l'ion hydrure est essentiellement intermoléculaire.

L'un de nous a montré que la réaction de Cannizzaro appliquée à un mélange équimoléculaire de formyl-2 et de formyl-3 sélénophènes conduit à un mélange des deux acides et des deux alcools correspondants [1]. L'acide sélénophènecarboxylique-2 est prépondérant; il s'en forme 62 % contre 38 % d'acide sélénophène carboxylique-3. Inversement l'hydroxyméthyl-3 sélénophène l'emporte (62 %) sur l'hydroxyméthyl-2-sélénophène. Les deux acides et les deux alcools isolés étaient connus. La plus grande conjugaison avec le cycle du carbonyle en position α de l'hétéroatome, explique ce résultat et nous laisse prévoir une oxydation de la fonction aldéhyde en position 2 plus importante qu'en 3 ou 4 pour les dérivés diformylés 2.3 et 2.4.

En effectuant la réaction sur ces dialdéhydes avec une solution de soude concentrée, nous observons la formation de molécules ne contenant plus la fonction aldéhyde.

Par contre, avec une solution de soude diluée (2,5 N) nous constatons qu'en fonction du dérivé diformylé ne subit que partiellement l'oxydation ou la réduction. Les diformylsélénophènes donnent les résultats suivants :

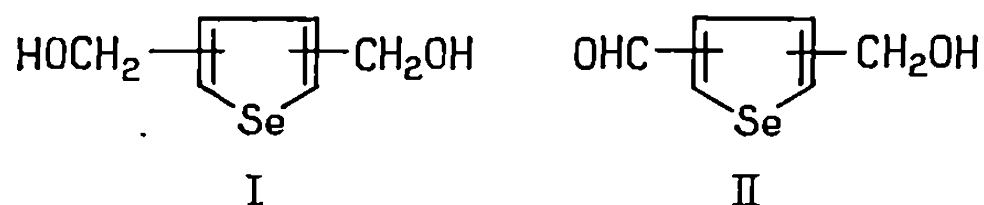




Nous appliquons toujours les mêmes conditions opératoires. Les spectres de RMN sont réalisés dans l'acétone immédiatement après l'extraction des produits de la réaction. L'intégration des pics dus aux groupes méthylène et aux hydrogènes aldéhydiques nous permet de déterminer la composition du mélange. Seules les proportions des diacides peu solubles dans l'acétone ne peuvent être connues avec exactitude. Les valeurs indiquées sont donc calculées par différence. La présence de ces diacides est vérifiée par spectrographie infrarouge. Notons que l'on n'observe pas la formation de diacide au cours de la réaction appliquée au diformyl-2.3 sélénophène.

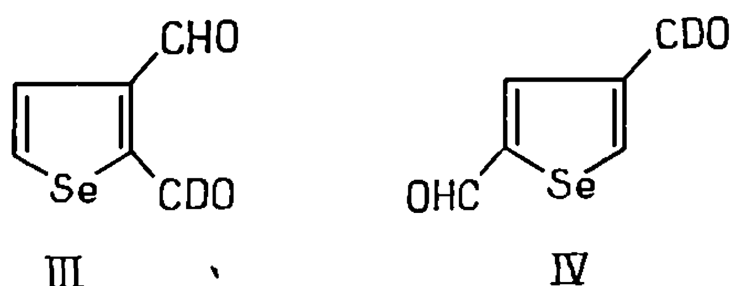
Afin de faciliter les identifications, tous les dérivés formés ont été préparés de façon univoque et caractérisés par leurs spectres infrarouges et de RMN.

Nous avons déjà décrit la synthèse des acides sélénophènedicarboxyliques, des acides formylsélénophènecarboxyliques [2] et des acides hydroxyméthylsélénophènecarboxyliques [3]. Nous avons également isolé les bis-hydroxyméthylsélénophènes I et les formylhydroxyméthylsélénophènes II dont certains ne peuvent être obtenus à un degré de pureté analytique [1].



En ce qui concerne les deux dérivés diformylés dissymétriques, le remplacement d'un hydrogène aldéhydique par un atome de deutérium nous permet d'observer, sur les spectres de RMN, la variation des intensités relatives des deux pics dûs aux groupes méthylène des deux acide-alcools formés.

Nous pouvons apprécier ainsi la nature de la migration de l'ion hydrure.



Dans le cas de la réaction effectuée sur le dérivé IV, le rapport des intensités devient inférieur à 2 alors qu'il était égal à 3 dans le cas du dialdéhyde simple. De même, pour le composé III ce rapport passe de 4,2 à une valeur supérieure à 9.

Dans un processus purement intramoléculaire le rapport reste constant et doit être voisin de 1,3 et 20 respectivement si le transfert est intermoléculaire et statistique. La présence d'espèces chimiques autres que les « acide-alcools » prouve déjà que la migration de l'ion hydrure est partiellement intermoléculaire. Ici nous vérifions que, même dans le cas du diformyl-2.3 sélénophène où les fonctions sont voisines, le transfert doit être presque totalement intermoléculaire.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) C. Paulmier, *Thèse*, Rouen, 1970.

(2) C. Paulmier, J. Morel et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 7, 1969, p. 2511.

(3) C. Paulmier, J. Bourguignon, J. Morel et P. Pastour, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 494.

(*Laboratoire de Chimie organique*
de la Faculté des Sciences de Rouen,
76-*Mont-Saint-Aignan*,
Seine-Maritime.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Non-équivalence magnétique en résonance nucléaire VI. Influence des substituants sur les paramètres δ et ^2J des composés* RCH_2OR'. Note (*) de M. **François Lefèvre** et Mme **Maryvonne L. Martin**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude par RMN d'un ensemble de composés du type $RCH_2XCHR_1R_2$ (X = A, S) permet de préciser l'influence sur la non-équivalence magnétique des protons méthyléniques A et B et sur le couplage $^2J_{AB}$ de substitutions en α, β et γ de X. En dehors des effets transmis par les liaisons une dépendance conformationnelle est probable. Celle-ci entraîne vraisemblablement une variation des effets spatiaux des atomes voisins sur δ_A et δ_B.

Une non-équivalence magnétique des protons méthyléniques A et B de groupements XCH_2CH_3 a été fréquemment observée ([1]). Nous avons examiné notamment l'influence sur les écarts $\delta_A - \delta_B$ du type de dissymétrie ou pseudodissymétrie responsable de la non-équivalence, de la nature de l'hétéroatome X, et de certaines substitutions ([2]). Un changement de substituant sur le carbone en α de l'hétéroatome se révélant affecter la non-équivalence magnétique et le couplage $^2J_{AB}$, nous avons tenté de préciser ces effets en étudiant un ensemble homogène de composés du type $RCH_2XCHR_1R_2$ (X = O ou S).

Les produits ont été préparés dans notre laboratoire. Le composé $EtSCHBrCH_2Br$ instable à la température ordinaire a été préparé dans CCl_4 à 0°C et étudié en RMN à cette température. L'enregistrement des spectres des solutions de fractions molaires 0,05 dans CCl_4 a été réalisé sur appareil « Varian A 60 A ».

Les spectres des motifs XCH_2R de type ABC, ABC_2 ou ABC_3 ont été analysés au moyen des programmes LAOCN 3 et MLACO ([3]).

Les tableaux I et II qui rassemblent les paramètres RMN des composés $RCH_2XCHR_1R_2$ illustrent l'influence à R constant des substitutions en γ et δ du méthylène :

a. Les écarts $\delta_A - \delta_B$ et la grandeur du couplage $^2J_{AB}$ dépendent de la nature de l'halogène situé sur le carbone en α de l'oxygène.

b. Une variation de la non-équivalence accompagne le changement de substituant sur le carbone en γ de CH_2; le couplage $^2J_{AB}$ ne subit pas d'effet notable dans ces conditions.

c. D'autre part, le tableau II montre que les effets précédents opèrent qualitativement dans le même sens pour les trois séries R = CH_3, *n*-C_3H_7 et *i*-C_3H_7.

La grandeur du couplage ^2J dépend à la fois des effets inductifs des substituants et du degré d'hyperconjugaison ([4]). A cet égard la contribution des paires libres de l'atome d'oxygène varie avec leur orientation vis-à-vis de la direction $H_A - H_B$; elle est maximale et positive lorsque

$H_A - H_B$ est perpendiculaire au plan COC. ^2J dépend donc de l'équilibre conformationnel au niveau de la liaison Et—O. La nature du substituant en α de l'oxygène influence notablement $^2J_{AB}$ puisque

$^2J \simeq -9{,}0$ Hz dans EtOCH(R) C≡C, $^2J \simeq -9{,}9$ Hz dans EtO—C=C=C ([2])

et $^2J = -10{,}36$ Hz en présence d'un atome de phosphore asymétrique dans $(EtO)_2POCH_2C(C_6H_5)_2OH$ ([5]). Le tableau I précise l'influence d'une substitution en β et γ de OEt. L'absence de variation J_{AB} avec la longueur et la ramification du groupement R_2 suggère que la substitution en γ a peu d'incidence sur l'équilibre conformationnel au niveau de la liaison Et—O. Dans cet ordre d'idées l'influence des substituants sur la non-équivalence magnétique observée dans des acétals a été attribuée essentiellement à une transmission à travers le système de liaisons ([7]). Cette interprétation s'appuie sur l'existence d'une relation linéaire entre les électronégativités de groupe des substituants et les déplacements chimiques méthyléniques δ_A, δ_B ou les couplages $J_{^{13}C-H_A}$, $J_{^{13}C-H_B}$ ([8]).

TABLEAU I.

Non-équivalence $\Delta\delta = \delta_A - \delta_B$ *(en p. p. m.)*

et constante de couplage $^2J_{AB}$ *(en Hz) dans les composés de formule* $CH_3C(H(A))(H(B))—OCH(R_1)—R_2$.

	X.	R_1.	R_2.	$\Delta a'$.	$\frac{1}{2}(\delta_A + \delta_B)$.	$\Delta\delta$.	δ_{CH}.	$-J_{AB}$.
1.	O....	Br	CH_2Br	0,02	3,76	0,314	5,95	9,7
2.	O....	Br	$CHBrCH_3$	0,66	(a) 3,75 (b) 3,77	0,338	(a) 5,91 (b) 6,22	9,7
3.	O....	Cl	CH_2Cl	1,00	3,84	0,350	5,55	9,5
4.	O....	Cl	$CH(CH_3)_2$	1,78	3,71	0,448	5,35	9,5
5.	O....	Cl	CH_2CH_3	1,82	3,71	0,441	5,43	9,5
6.	O....	Cl	CH_3	1,88	3,70	0,421	6,61	9,5
7.	S.....	Cl	CH_3	1,88	2,75	$\simeq$ 0,095	5,18	$\simeq$ 12,8
8.	S.....	Br	CH_2Br	0,02	2,82	$\leqq$ 0,016	5,27	–
9.	S.....	CH_3	SCH_2CH_3	0,29	2,58	0,09	3,86	13,1

(a) diastéréoisomère erythro; (b) diastéréoisomère thréo.

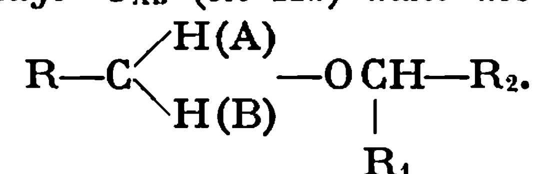
Le composé $EtOCHBrCH_3$ a été préparé mais l'examen de la non-équivalence est compliqué du fait de coalescences dont l'étude est en cours.

Nous avons indiqué dans le tableau I, en regard des écarts $\delta_A - \delta_B$, la différence $\Delta a'$ des paramètres d'électronégativité de Huheey a' ([9]) relatifs aux substituants R_1 et R_2; si la non-équivalence magnétique augmente qualitativement avec $\Delta a'$ dans les composés 1, 2, 3 et 6 la ramification du groupement R_2 entraîne une variation inverse de $\delta_A - \delta_B$ et $\Delta a'$ (composés 4, 5 et 6). La structure conformationnelle autour de la liaison $O—CHR_1R_2$ et le cas échéant Et—O semble donc intervenir et l'observation de relations entre déplacement chimique et électronégativité peut couvrir en dehors d'une dépendance inductive, des effets spatiaux, d'ani-

sotropie par exemple, susceptibles, dans certaines séries de varier dans le même sens que l'électronégativité.

TABLEAU II.

Non-équivalence $\Delta\delta = \delta_A - \delta_B$ *(en p. p. m.)*
et constante de couplage $^2J_{AB}$ *(en Hz) dans des composés de formule*



R_1.	R_2.	$\Delta\delta$ ([a]).	$\Delta\delta$ ([b]).	$\Delta\delta$ ([c]).	$-J_{AB}$ ([a]).	$-J_{AB}$ ([b]).	$-J_{AB}$ ([c]).
Cl.......	CH_3	0,421	0,435	0,453	9,5	9,4	9,1
Cl.......	CH_2Cl	0,350	0,370	0,395	9,5	9,4	9,1
Br.......	CH_2Br	0,314	0,330	0,363	9,7	9,6	9,2

([a]) $R = CH_3$; ([b]) $R = n\text{-}C_3H_7$; ([c]) $R = i\text{-}C_3H_7$.

Les résultats du tableau II montrent qu'à R_1 et R_2 constants une augmentation notable de $\delta_A - \delta_B$ accompagne le remplacement de $R = CH_3$ par $R = n\text{-}C_3H_7$ et $R = i\text{-}C_3H_7$. Parallèlement le couplage ^2J augmente algébriquement d'environ 0,4 Hz. La contribution positive d'hyperconjugaison est probablement accrue du fait d'une diminution par effet stérique de la proportion des structures dans lesquelles l'une des liaisons $C-H_A$ ou $C-H_B$ se situe dans le plan C—O—C. Un tel accroissement de la différence des populations conformationnelles justifierait aussi l'augmentation de la non-équivalence.

(*) Séance du 28 octobre 1970.

([1]) M. L. MARTIN et G. J. MARTIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2117; M. VAN GORKOM et G. E. HALL, *Quart. Rev.* (London), 22, 1968, p. 14, T. H. SIDDALL et W. E. STEWART, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, 5, 1969, p. 33.

([2]) M. L. MARTIN, F. LEFÈVRE, D. LAPEYRE, G. J. MARTIN et R. MANTIONE, *Org. Magn. Res.*, 1, 1969, p. 19.

([3]) « C. D. C. 3600 » de la Faculté des Sciences d'Orsay et « I. B. M. 1130 » de la Faculté des Sciences de Nantes. LaOCN 3 : S. CASTELLANO et A. A. BOTHNER-BY; MLACO : J. G. COLSON, G. A. PENNA et D. H. MARR.

([4]) J. A. POPLE et A. A. BOTHNER-BY, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1339.

([5]) Cette valeur a été déterminée par analyse théorique complète du spectre ABC_3X du motif éthoxylé. La valeur — 10,0 Hz donnée dans la référence ([6]) était supposée *a priori*. Le composé, fourni par le Docteur T. Cuvigny est caractérisé en outre par une non-équivalence $\delta_A - \delta_B = 0{,}180.10^{-6}$ et des couplages $J_{P-H_B} = 9{,}19$ Hz et $J_{P-H_A} = 7{,}61$ Hz.

([6]) M. P. WILLIAMSON et C. E. GRIFFIN, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 4043.

([7]) L. S. RATTET et J. H. GOLDSTEIN, *Org. Magn. Res.*, 1, 1969, p. 229.

([8]) L. S. RATTET, L. MANDELL et J. H. GOLDSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2253.

([9]) J. E. HUHEEY, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2365.

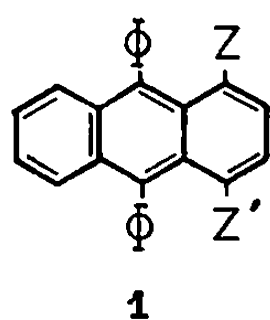
(Laboratoire de Chimie organique physique,
Faculté des Sciences,
38, boulevard Michelet,
44-Nantes, Loire-Atlantique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet des substituants sur la photooxygénation des dérivés aromatiques. Le photooxyde du diméthylamino-1 diphényl-9.10 anthracène et ses transformations.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy**, **Albert Defoin** et **Nguyen Kim Cuong**, présentée par M. Henri Normant.

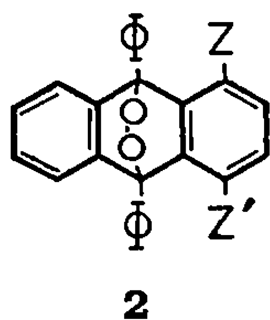
La photooxygénation du diméthylamino-1 diphényl-9.10 anthracène, 1 *d*, conduit exclusivement au photooxyde 1-4, 3 *d*, que l'on isole à — 60°C. Très instable, ce photooxyde subit, en solution, plusieurs transformations dont la principale est une ouverture spontanée en l'aminodialdéhyde 9, qui se condense de lui-même en divers dérivés de la benzo [*f*] indanone, 10, 11 et 12.

L'étude de la photooxygénation de divers anthracènes méthylés ou méthoxylés a montré que la facilité d'addition transannulaire de la molécule d'oxygène excitée semblait liée, en première analyse, à la présence de substituants donneurs d'électrons sur les sommets concernés. Il en est ainsi des positions 1-4 et, alors que le diphényl-9.10 anthracène, 1 *a*, ne donne que le photooxyde 9-10, 2 *a*, son dérivé diméthoxylé en 1-4, 1 *b*, fournit exclusivement le photooxyde 1-4, 3 *b* ([1]). Le dérivé monométhoxylé en 1, 1 *c*, constitue l'exemple intermédiaire puisqu'il conduit au mélange des photooxydes isomères 2 *c* et 3 *c*, en proportions relativement voisines ([2]).

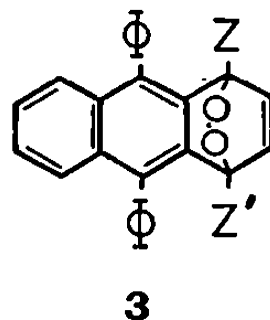
Le problème récemment soulevé par plusieurs auteurs ([3]) de la réactivité des amines vis-à-vis de l'oxygène singulet nous incitait à étendre nos recherches aux anthracènes aminés et nous avons réexaminé en premier lieu la photooxygénation du diméthylamino-1 diphényl-9.10 anthracène, 1 *d*, qui avait été antérieurement abordée par A. Allais ([4]). Par insolation de solutions diluées de l'amine 1 *d*, cet auteur n'avait pu que constater une dégradation profonde du composé sous les influences conjuguées de la lumière et de l'oxygène. Nos résultats ont pleinement justifié ces premières observations.



1



2

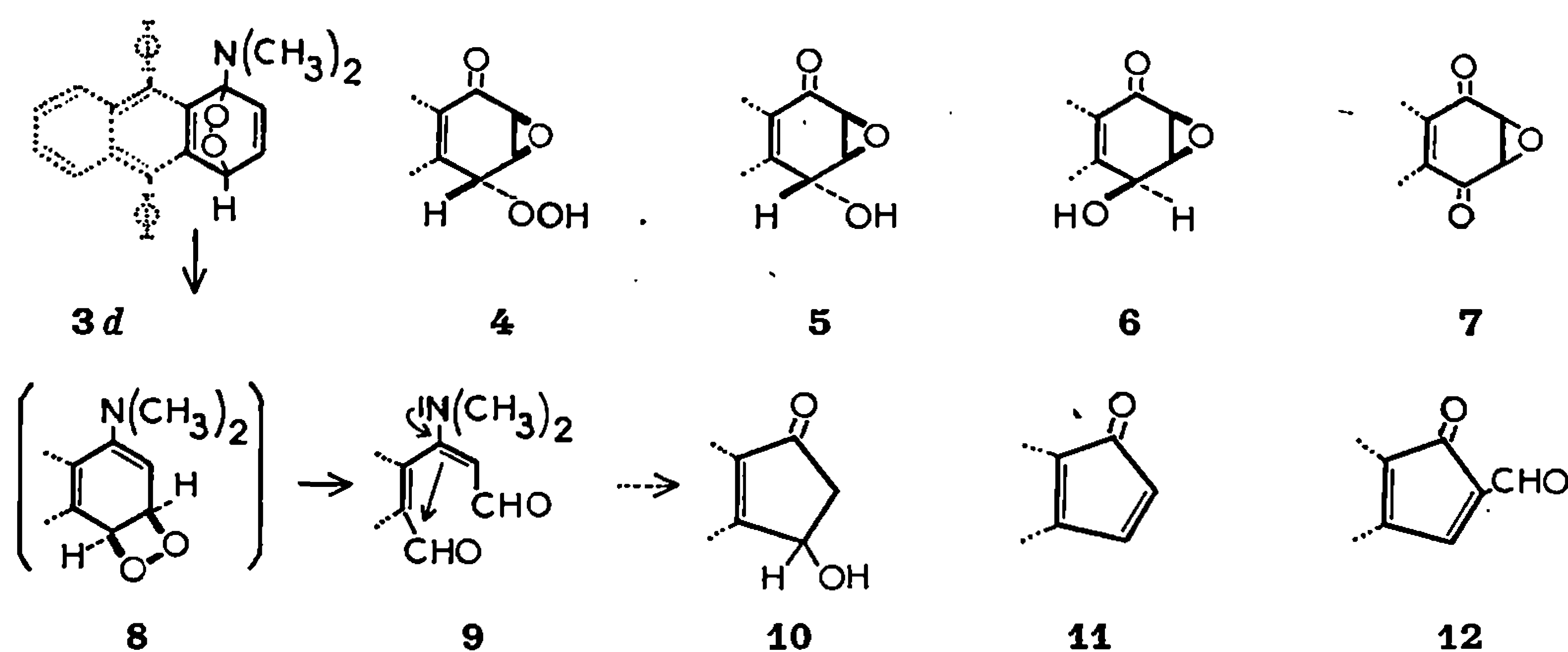


3

a, Z = Z' = H
b, Z = Z' = OCH_3
c, Z = OCH_3, Z' = H
d, Z = $N(CH_3)_2$, Z' = H

Si l'on soumet à l'irradiation d'un arc au mercure haute pression (« Philips SP 500 ») filtrée par une solution aqueuse de KNO_2 (λ transmises $\geq$ 400 nm) une solution saturée de 1 *d* dans l'éther (3.10^{-2} mole/l), maintenue à — 60°C, on observe une décoloration de la solution et la formation d'un abondant précipité incolore. Les cristaux isolés (Rdt 65 % à partir de 0,1 g), qui se décomposent instantanément sur bloc de Maquenne

vers 136-138°C avec émission d'une lueur verte, ne s'altèrent qu'assez lentement à température ordinaire, la transformation essentielle étant une régénération de l'amine qui peut atteindre 40 % après 3 semaines d'abandon. Ce comportement, très proche de celui du photooxyde diméthoxylé 3 *b*, suggérait d'attribuer au composé la structure endoperoxydique 3 *d*. Nous avons pu le confirmer en dépit de l'évolution très rapide qu'il subit dès sa mise en solution dans la plupart des solvants.



Les données physiques s'accordent avec la structure 3 *d*. Ainsi, le spectre ultraviolet [dans l'éther au-dessous de 0°C, λ_{max} en nm (log ε) : 335 (3,06), 323 (ép. 3,20), 288 (4,12), 236 (ép. 4,74)] ne se différencie de celui de 3 *b* que par un faible déplacement bathochrome. Le spectre RMN (enregistré dans le toluène D_8 à — 35°C) révèle à côté des protons aromatiques [14 H(m) 6,8 à 8.10⁻⁶] et de ceux des méthyles [6 H(s) à 2,1.10⁻⁶], 3 protons apparaissant sous la forme d'un multiplet de type AMX, les protons : H^2(d) à $6{,}5.10^{-6}$; H^3 (quad.) à $6{,}1.10^{-6}$; H^4(d) à $5{,}4.10^{-6}$ avec $J_{23} = 8{,}5$ Hz et $J_{34} = 5{,}5$ Hz.

Du fait de la grande fragilité du composé, nous n'avons pu trouver une confirmation chimique de la structure 3 *d* que dans des réactions plus complexes qu'à l'ordinaire. Ainsi, après action prolongée de l'acide *p*.nitroperbenzoïque sur le composé en solution dans le THF (tétrahydrofuranne) à 0°C, la chromatographie sur couche mince de gel de silice permet de séparer deux nouveaux produits : l'époxycétohydroperoxyde 4, $C_{26}H_{18}O_4$, F_{inst} (benzène) 200-203°C (décomp.) (Rdt 51 %) et l'époxycétol 5, $C_{26}H_{18}O_3$, F_{inst} (acétonitrile) 255-258°C puis 278-280°C (Rdt 16 %). L'hydroperoxyde 4 et l'époxycétol 5 qui en dérive par réduction à $P(C_6H_5)_3$ sont probablement tous deux de configuration *trans*.

L'obtention de 4 s'explique facilement à partir de 3 *d* par une époxydation de la double liaison 2-3 accompagnée de la coupure hydrolytique très aisée du groupe amino-éther qui engendre les fonctions cétone en 1 et hydroperoxyde en 4. Quant à l'époxycétol 5, sa formation résulte

sans doute de l'aptitude de cette dernière fonction à jouer le rôle d'agent époxydant; en effet, en l'absence du peracide, 5 est le seul produit que l'on isole, en rendement élevé (75 %), si l'on dépose et abandonne sur couche de silice le composé issu de la photooxydation en solution éthérée.

En solution, le photooxyde 3 *d* peut subir deux séries concurrentes de transformations dont les vitesses dépendent du solvant et de la température; elles semblent quasi instantanées dans le benzène et $CHCl_3$ à température ordinaire, mais sont ralenties dans l'éther, le THF ou la pyridine. La première qui découle vraisemblablement d'une hydrolyse par des traces d'eau est l'analogue de celle qui est observée sur silice; toutefois, elle aboutit à un mélange de *deux* époxycétols, le précédent, 5, et son stéréo-isomère, 6, considéré comme *cis*, F_{inst} (benzène) 178-180°C puis 200-202°C, lequel domine largement dans le mélange. Ces deux époxycétols conduisent par oxydation chromique à l'époxydicétone 7, déjà décrite ([5]), et se forment dans la monoréduction de 7 par KBH_4. L'attribution de leurs configurations stériques est proposée d'après l'inégalité de leurs vitesses d'oxydation qu'on peut prévoir à l'avantage du *cis* et d'après les proportions relatives obtenues dans la monoréduction qui d'après ([6]) doit fournir préférentiellement l'isomère *cis*; cette attribution sera discutée ultérieurement.

La seconde série de transformations de 3 *d* prédomine toujours (60 % environ). Elle est du type de celle qu'on a observée chez le photooxyde diméthoxylé 3 *b* ([7]) et consiste en une isomérisation en un produit de coupure: l'aminodialdéhyde 9; celui-ci est issu probablement du réarrangement de 3 *d* en dioxétanne 8, qui subirait très facilement le clivage. Toutefois, contrairement à ce qui se passait pour 3 *b*, l'isomère ouvert est ici très instable; il ne peut être mis en évidence que par l'apparition en RMN des signaux correspondant à 9 lorsqu'on laisse revenir à température ordinaire les solutions refroidies du photooxyde 3 *d*. On décèle ainsi, par RMN (dans $CDCl_3$) : CHO arom. (s) à $10,1.10^{-6}$; CHO aliph. (d) à $8,8.10^{-6}$ ($J = 9$ Hz); H vinylique (d) à $5,1.10^{-6}$ ($J = 9$ Hz); 2 CH_3 (s) à $2,9.10^{-6}$ et $2,8.10^{-6}$.

Les produits que l'on a pu isoler des solutions, par chromatographie sur silice, dérivent de cet aminodialdéhyde, par une condensation intramoléculaire, une hydrolyse du groupe azoté et une décarbonylation qui est sans doute subséquente à une autoxydation; il s'agit de l'hydroxyindanone 10, $C_{25}H_{18}O_2$, F_{inst} 160-162°C puis 173-174°C (Rdt 36 %) et de son produit de déshydratation, l'indénone 11, $C_{25}H_{16}O$, F_{inst} 208-210°C, aiguilles jaune d'or très sensibles à la lumière (Rdt 7 %). De plus, l'addition de HCl concentré en THF à une solution chloroformique d'aminodialdéhyde provenant de 3 *d* détermine sa transformation quasi complète en un dérivé non décarbonylé, la formylindénone 12, $C_{26}H_{16}O_2$, en aiguilles rouge orangé, F_{inst} 223-225°C [(infrarouge en KBr, $\nu_{C=O}$ à 1682 cm^{-1} (CHO)

et 1705 cm^{-1}) (RMN dans $CDCl_3$: CHO (s) à $9,9.10^{-6}$; H^3 (s) à $8,2.10^{-6}$; 14 H arom. (m) de 7,2 à $8,0.10^{-6}$)]. Par action de HCl dans CH_3OH, cette dernière fournit un acétal diméthylique, $C_{28}H_{22}O_3$, en aiguilles jaunes, F_{inst} 237-239°C.

L'isomérisation du photooxyde 3 *d* en produit ouvert 9, dont l'étape décisive est sans doute le réarrangement en dioxétanne 8, a été observée en pyridine. On peut en déduire qu'une catalyse acide n'est pas indispensable à ce réarrangement comme cela semble être le cas pour 3 *b*. Il doit se produire spontanément à une vitesse qui dépend du solvant.

On a vérifié par ailleurs que la photooxygénation de 1 *d*, effectuée à l'aide d'un sensibilisateur externe, le bleu de méthylène, conduisait également à des produits dérivés du photooxyde 3 *d*. Chez cette amine anthracénique, la photooxygénation du noyau supplante donc toute oxydation photochimique du groupe aminé lui-même. De plus, l'absence, constatée dans les solutions réactionnelles, du photooxyde isomère en 9-10 (2 *d*), alors que celui-ci (2 *c*) était trouvé pour l'analogue méthoxylé, démontre la supériorité prévisible de l'effet d'orientation qu'exerce le groupe $-N(CH_3)_2$ sur l'addition de la molécule d'oxygène excitée.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) *Voir* J. Rigaudy, *Pure and Applied chemistry*, Butterworths, Londres, 16, n° 1, 1968, p. 169-186.

(2) J. Rigaudy et F. Gobert, Résultats non publiés.

(3) *Voir* R. F. Bartholomew et R. S. Davidson, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1174.

(4) A. Allais, *Ann. Chim.*, 12e série, 2, 1947, p. 739.

(5) J. Rigaudy, R. Dupont et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 416.

(6) A. Rashid et G. Read, *J. Chem. Soc.*, (C), 1969, p. 2053.

(7) J. Rigaudy, C. Délétang, D. Sparfel et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1714.

(E. R. A.,
Oxydation chimique et photochimique,
Laboratoire de Chimie organique
de l'E. S. P. C. I.,
10, rue Vauquelin,
75-Paris, 5e.)

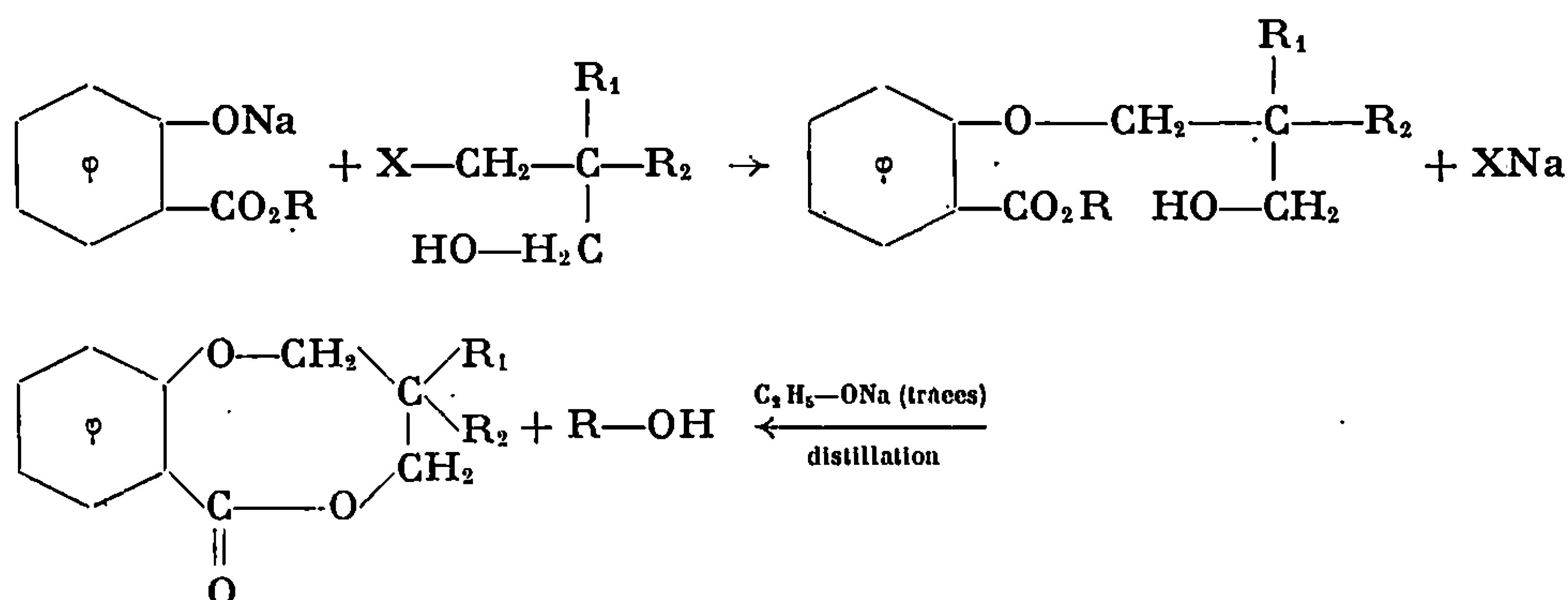
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses d'un hétérocycle octoatomique et d'un spiranne de types nouveaux.* Note (*) de MM. **Jacques Gilbert** et **René Douville**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs ont obtenu l'olide-éther, benzo-[1'.2'; 2.3] dioxa-1.5 cyclooctène-2 one-4, ainsi que son dérivé époxydiméthylique en position 7.

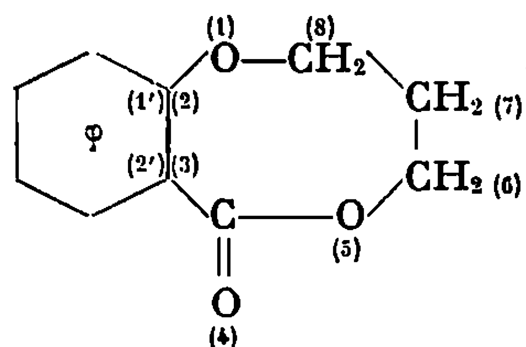
Dans une Note précédente ([1]), l'un de nous a décrit plusieurs voies d'accès à des dérivés d'un nouveau cycle heptatomique condensé avec un noyau benzénique substitué ou non substitué. Nous indiquons ici la préparation d'un olide-éther aromatique homologue 1, renfermant dans l'hétérocycle un chaînon hydrocarboné supplémentaire, ainsi que celle de son dérivé spirannique 2.

La synthèse de ces composés s'effectue en deux étapes : condensation, en milieu alcoolique, de l'halohydrine choisie avec le dérivé sodé d'un ester salicylique, puis cyclisation sous l'action conjuguée de la chaleur et d'une quantité catalytique d'éthoxyde de sodium. Cette dernière étape est, en fait, une transestérification : la lactonisation s'effectue avec élimination d'une molécule d'alcool.

Le schéma réactionnel est le suivant :



Préparation de 1. — *Benzo*-[1'.2'; 2.3] *dioxa*-1.5 *cyclooctène*-2 *one*-4 ($R_1 = R_2 = H$) :



1. *Ester éthylique de l'acide o-[hydroxy-3 propoxy]-benzoïque.* — On fait réagir, en milieu éthanolique, une molécule de chloro-1 propanol-3 avec une molécule de salicylate d'éthyle préalablement sodé. Après essorage

du chlorure de sodium formé et concentration de la solution alcoolique, l'huile résiduaire est distillée. É$_{15}$ 198-200°.

$C_{12}H_{16}O_4$ (M = 224) : Calculé %, C 64,28; H 7,14; O 28,57; trouvé %, C 64,24; H 7,13; O 28,42.

Acide *o*-[hydroxy-3 propoxy]-benzoïque. F 112° (henzène).

$C_{10}H_{12}O_4$ = 196 : Calculé %, C 61,22; H 6,12; trouvé %, C 61,40; H 6,04.

2. *Lactonisation*. — L'ester-alcool est introduit dans de l'éthanol renfermant une quantité catalytique d'éthoxyde de sodium. Après avoir chassé le solvant sous pression réduite, on chauffe progressivement le milieu réactionnel jusqu'à distillation d'une huile qui, après redistillation, est identifiée à l'olide-éther 1. É$_{0,18}$ 103-104°.

$C_{10}H_{10}O_3$ = 178 : Calculé %, C 67,41; H 5,61; trouvé %, C 67,49; H 5,64.

Spectre de RMN ([3]) : dans $CDCl_3$ par rapport au TMS. Les deux protons du méthylène 7 sont à $2,20.10^{-6}$; les protons des méthylènes 6 et 8, à 4,31 et $4,35.10^{-6}$.

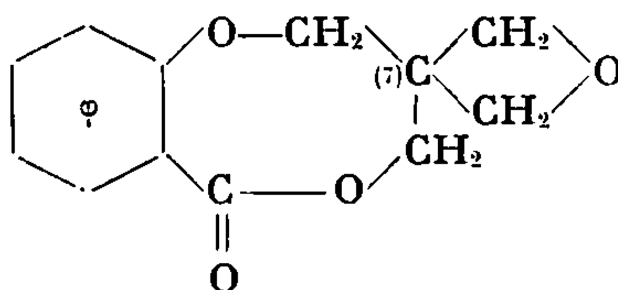
Essais de préparation d'un isostère soufré de 1 :

1. *Acide o-[hydroxy-3 propylthio]-benzoïque*. — La matière première est l'acide thiosalicylique que l'on fait réagir à l'état de sel disodique, en solution alcoolique, avec le chloro-1 propanol-3. É$_{0,2}$ 215-220°; F 104° ($CHCl_3$).

$C_{10}H_{12}O_3S$ = 212 : Calculé %, C 56,60; H 5,66; S 15,09; trouvé %, C 56,71; 56,59; H 5,54; 5,50; S 15,17.

2. Jusqu'à présent, tous nos essais de déshydratation, tant sous l'effet de la chaleur que par l'action d'agents acides, se sont soldés par des échecs.

Préparation de 2. — *Époxydiméthyl-7.7 benzo-[1'.2'; 2.3] dioxa-1.5 cyclooctène-2 one-4* ($R_1 = R_2 =$ —CH_2— reliés par un atome d'oxygène) :



1. *Ester éthylique de l'acide o-(hydroxy-3 époxydiméthyl-2.2 propoxy) benzoïque*. — L'ester salicylique sodé est mis en réaction avec le bromométhyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétanne. Ce dernier composé est préparé selon la technique décrite par C. II. Issidorides et coll. ([2]). É$_{0,18}$ 172-173°; Rdt 60 %.

$C_{14}H_{18}O_5$ = 266 : Calculé %, C 63,13; II 6,77; O 30,07; trouvé %, C 62,72; H 6,88; O 30,39.

Amide : F 164° (eau).

2. *Lactonisation*. — On opère comme pour 1. F 95-96° (eau).

$C_{12}H_{12}O_4$ = 220 : Calculé %, C 65,45; II 5,45; O 29,09; trouvé %, C 65,18; H 5,32; O 28,95.

Spectre de RMN, dans $CDCl_3$ par rapport au TMS : Trois singulets autour de $4,4.10^{-6}$; 1 singulet à 4 protons pour les méthylènes 2″ et 4″ du groupement oxétannique; 1 singulet à 2 protons pour le méthylène 8; 1 singulet à 2 protons pour le méthylène 6.

ESSAIS DE PRÉPARATION DE L'ISOSTÈRE SOUFRÉ DE 2.

1. *Acide o-(hydroxy-3 époxydiméthyl-2.2 propylthio) benzoïque.* — F 137-138° (eau + éthanol); Rdt 67 %.

$C_{12}H_{14}O_4S = 254$: Calculé %, C 56,69; H 5,54; S 12,60; trouvé %, C 56,69; H 5,70; S 12,37.

2. Les tentatives de cyclisation se sont, jusqu'à présent, révélées infructueuses.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) J. GILBERT et H. GAULT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 867.

(2) COSTAS H. ISSIDORIDES, RIZA C. CULEN et NAZAR S. APRAHAMIAN, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 998.

(3) Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils « Varian A » 60 pour l'olide-éther 1 et HA 100 pour le dérivé spirannique 2.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2, rue Henry-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Évolution de la surface de l'uranium et de son hydrure au cours d'hydrogénations et déshydrogénations successives à différentes températures.* Note (*) de Mme Françoise Caralp-Amilhat et M. Michel Destriau, présentée par M. Georges Chaudron.

Des cycles d'hydrogénation et déshydrogénation effectués sur un échantillon d'uranium permettent de le diviser par suite de la grande différence de masse volumique de l'uranium et de l'hydrure. Sa surface spécifique augmente jusqu'à une valeur limite pour laquelle la division par hydrogénation est compensée par l'agglomération au cours de la déshydrogénation.

Par hydrogénation et déshydrogénation successives de l'uranium massif, on obtient un métal de plus en plus pulvérulent. Ce type de manipulation est une méthode classique permettant de préparer des métaux divisés et d'en augmenter ainsi la réactivité [(1), (2)]. Au cours de ces opérations, la surface de l'uranium et celle de son hydrure croissent. C'est ainsi que R. M. Alire et J. H. Crary (3) préparent leurs échantillons d'uranium pulvérulent en vue d'étudier la réaction de celui-ci avec l'ammoniac deutérié ND_3. En faisant varier le nombre d'opérations, ils obtiennent des échantillons de surfaces spécifiques différentes et peuvent donc examiner l'influence de ce facteur sur la cinétique de la réaction. Cependant, aucune étude systématique de la division du métal n'est développée dans leur travail. Nous nous sommes donc proposés de préciser ce phénomène.

La surface spécifique des échantillons étant de l'ordre du $m^2 \cdot g^{-1}$, les mesures de surface ont été effectuées par adsorption de krypton en utilisant la méthode B. E. T. Nous avons réalisé, dans les mêmes conditions, mais à des températures initiales différentes, la série de manipulations suivantes : hydrogénation du métal à la température voulue, mesure de la surface de l'hydrure, déshydrogénation à 320°C pendant 1 h sous vide suivie de la mesure de la surface de l'uranium ainsi obtenu. Les résultats donnés par ces manipulations sont montrés par les courbes des figures 1, 2, 3 et 4. On constate :

— que la surface spécifique de l'hydrure est nettement supérieure à celle de l'uranium correspondant;

— que ces surfaces augmentent au cours des opérations successives tendant vers une valeur limite à partir de laquelle elles restent pratiquement constantes;

— que la surface de l'hydrure est d'autant plus grande qu'il a été préparé à plus basse température.

L'uranium étant plus dense que son hydrure, il est normal que sa transformation en hydrure s'accompagne d'une augmentation de la surface spécifique de l'échantillon et inversement [$d_U = 18{,}9$ g.cm^{-3};

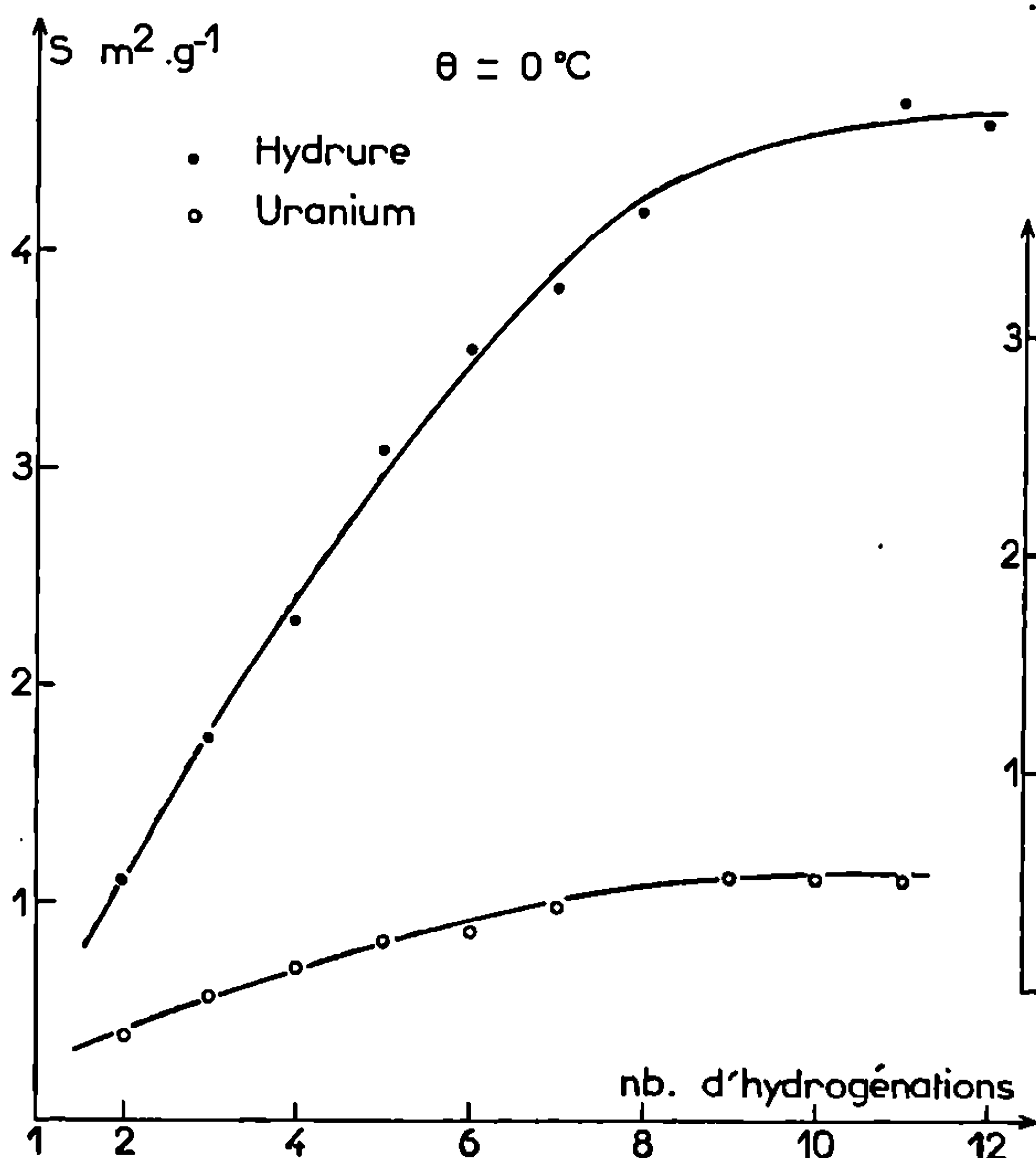


Fig. 1.

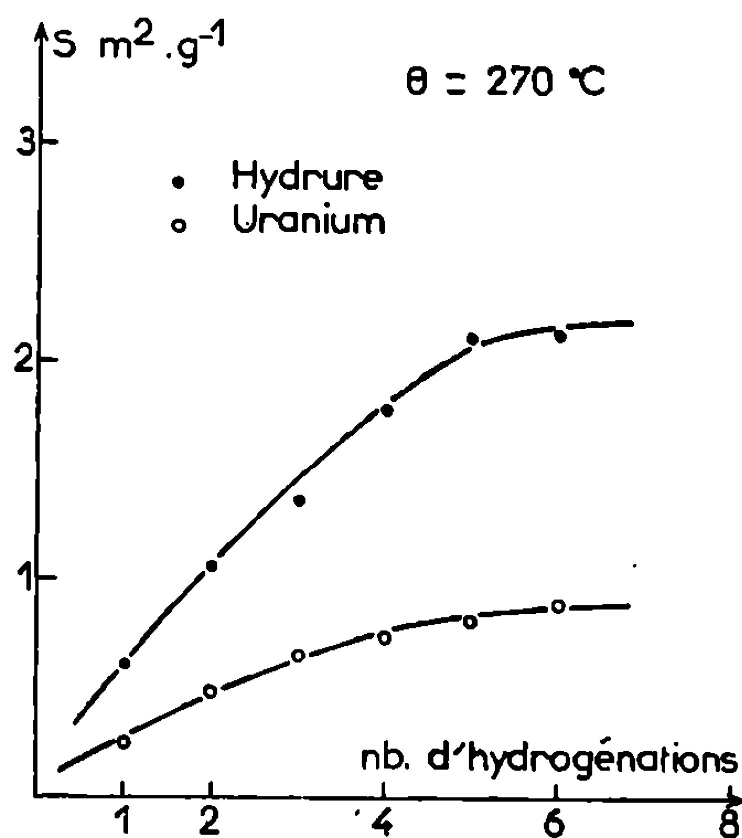


Fig. 3.

Fig. 1 et 3. — Variation de la surface de l'uranium et de l'hydrure d'uranium en fonction du nombre d'hydrogénations.

Figure 1 : $\theta = 0$°C; Figure 3 : $\theta = 270$°C.

$d_{UH_3} = 11$ g.cm^{-3}, coefficient de Pilling et Bedworth (4) $\Delta = 1{,}72$]. On calcule facilement le rapport de la surface de l'uranium S_U à celle de l'hydrure formé S_{UH_3} dans l'hypothèse où les échantillons étant formés de grains sphériques, homogènes non poreux, il n'y a ni agglomération, ni division de ceux-ci. On trouve alors $S_U/S_{UH_3} = 0{,}7$.

Dans le cas de la déshydrogénation nous constatons expérimentalement que ce rapport varie entre 0,25 et 0,5 suivant la valeur de la surface de l'hydrure et sa température de formation, et est donc nettement inférieur à la valeur 0,7. Il se produit donc au cours de cette opération une agglomération de grains, un frittage du métal au fur et à mesure de sa formation. Par contre, au cours de la réaction d'hydrogénation, la surface de l'hydrure

est toujours supérieure à la valeur attendue. Ceci peut s'expliquer assez facilement : par suite de la grande différence de masse volumique de l'uranium et de l'hydrure, la maille d'hydrure se formant à partir du réseau de l'uranium a tendance à créer des tensions amenant l'éclatement du grain. Plus la vitesse de formation de l'hydrure est grande, plus les contraintes mécaniques se font brutalement; le solide les supporte moins bien, ce qui favorise l'éclatement des grains. Ceci explique que les hydrures obtenus à des températures initiales de 100 et 0°C aient des surfaces plus

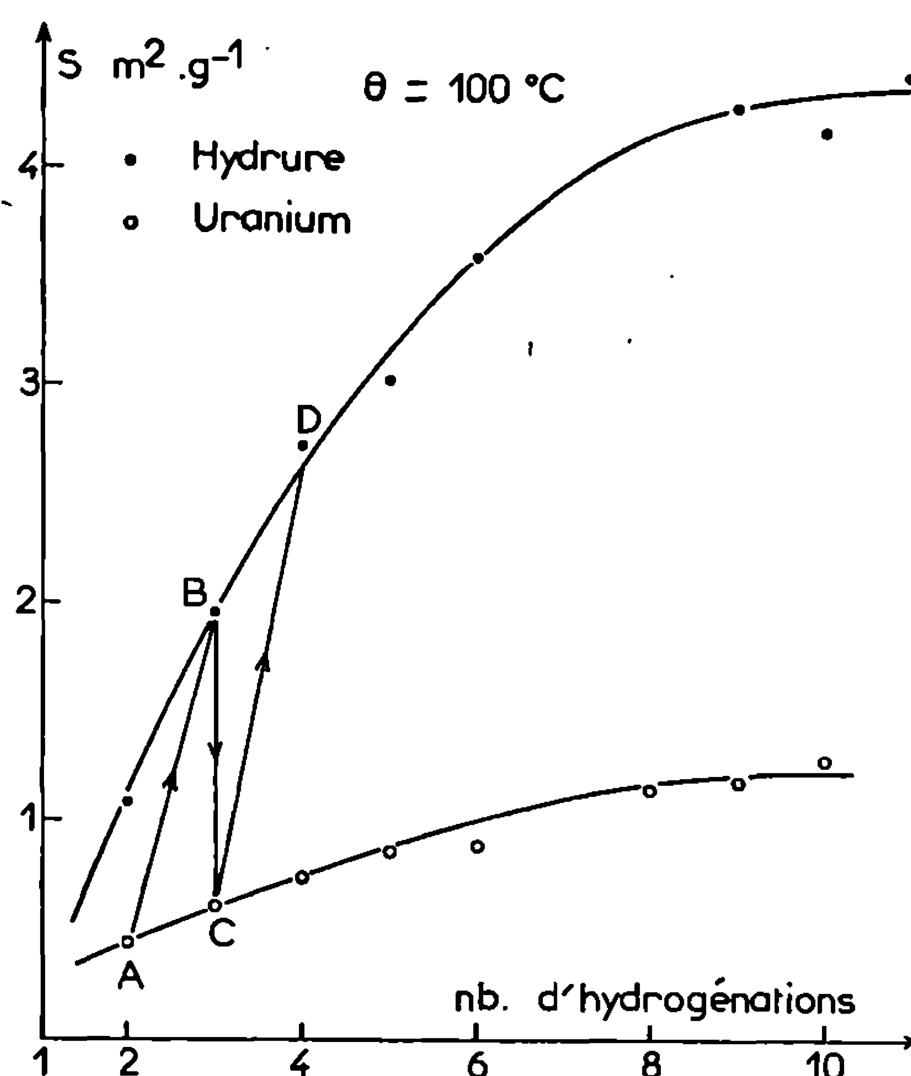


Fig. 2.

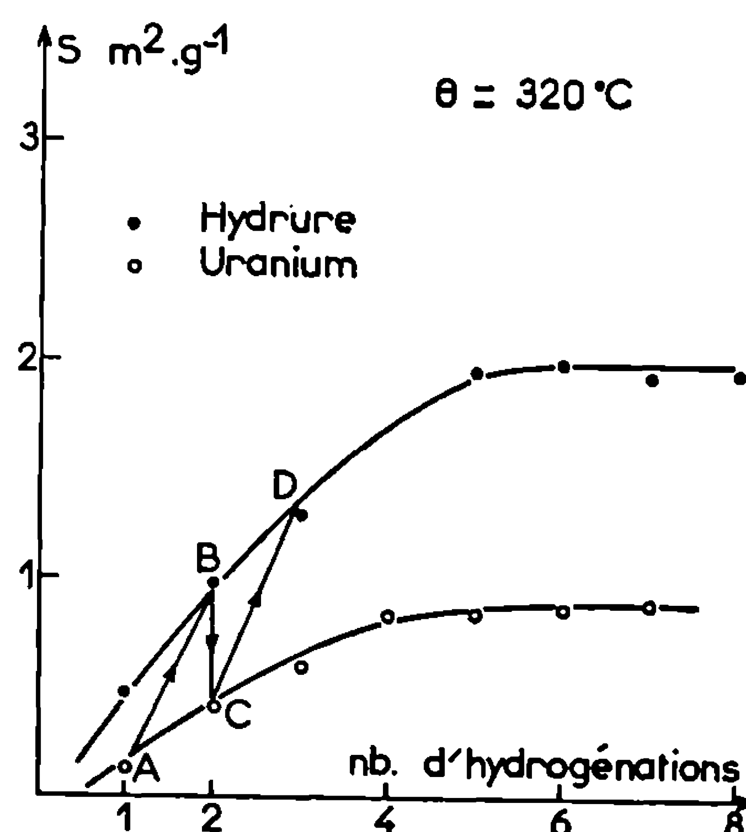


Fig. 4.

Fig. 2 et 4. — Variation de la surface de l'uranium et de l'hydrure d'uranium en fonction du nombre d'hydrogénations.

Figure 2 : θ = 100°C; Figure 4 : θ = 320°C.

grandes que ceux préparés à plus haute température [rappelons que la vitesse de réaction passe par un maximum au voisinage de 0°C lorsque le métal est divisé ([5])]. Un phénomène analogue est signalé par J. C. Niepce et G. Watelle-Marion ([6]) au cours de la transformation de cristaux d'hydroxyde de cadmium en hydrure. Lorsque la conversion est lente, l'état de surface de l'hydroxyde reste inchangé, si la transformation est rapide on constate la formation de craquelures et de trous, donc un bouleversement de la surface.

Dans un travail similaire, K. J. Bard, J. P. Bertino et D. L. Bunker ([2]) préparent un dioxyde d'uranium activé UO_2 par des cycles d'oxydation et réduction de celui-ci $UO_2 \rightarrow U_3O_8 \rightarrow UO_2$; la surface de UO_2 atteint une valeur limite au bout de huit opérations. Les auteurs attribuent

l'augmentation de surface de leur échantillon au passage progressif d'un état initial formé d'agrégats compacts de cristallites à un état final où celui-ci se présente sous forme d'agglomérats largement fissurés. Cette évolution peut se faire grâce au passage de la phase UO_2 à la phase U_3O_8 de structure très différente qui permet de séparer les cristallites adhérents dans les agrégats initiaux.

Nous pensons qu'un phénomène analogue se produit au cours de nos cycles d'hydrogénations-déshydrogénations. L'hydrogène réagissant sur l'uranium fait éclater les grains de celui-ci en formant l'hydrure, trajet AB (*fig.* 2); celui-ci redonne l'uranium par déshydrogénation, trajet BC (*fig.* 2), mais il y a reagglomération partielle, l'échantillon obtenu doit être fissuré, sa surface spécifique est supérieure à celle de l'uranium précédent, point C, au-dessus du point A. Cependant, la surface de l'échantillon augmentant, les agglomérats sont de moins en moins compacts, l'éclatement de moins en moins important et on atteint une surface telle que la division par hydrogénation est compensée par l'agglomération au cours de la déshydrogénation. A ce stade, les surfaces de U et UH_3 n'évoluent pratiquement plus et atteignent donc leur valeur limite.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) L. C. Dufour, *Thèse d'État*, Dijon, nº 70, 1965.
(2) R. J. Bard, J. P. Bertino et D. L. Bunker, *Ind. Eng. Chem.*, 53, 1961, p. 1003.
(3) R. M. Alire et J. H. Crary, *J. Chem. Phys.*, 45, nº 11, 1966, p. 3958.
(4) M.B. Pilling et R. E. Bedworth, *J. Inst. Metals*, 29, 1923, p. 529; *Ind. Eng. Chem.*, 1925, p. 372.
(5) F. Caralp-Amilhat, *Thèse*, Bordeaux, nº AO 2999, 1970.
(6) J. C. Niepce et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 298.

(*Laboratoire de Chimie physique A,*
Faculté des Sciences
de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des charges nettes dans les halogéno-alcanes et halogéno-1-alcynes-1.* Note (*) de MM. **Guy Sellier** et **Bruno Wojtkowiak**, présentée par M. Georges Champetier.

La théorie de la distribution des charges dans une molécule établie par Smith et coll. [1] permet de calculer les charges nettes des atomes en résolvant pour chaque liaison *a-b* le système d'équations ci-dessous :

(1) $$Q_a^b = \alpha_{ab} + \beta_b^a \varepsilon_b - \beta_a^b \varepsilon_a,$$

avec

(2) $$\alpha_{ab} = -\frac{(b_1)_{ab}\, e}{R_{ab}}\left[\frac{Z_a^0}{R_a^2} - \frac{Z_b^0}{R_b^2}\right]$$

et

(3) $$\beta_a^b = = \frac{S_a (b_1)_{ab}}{R_{ab} R_a^2}, \qquad \beta_b^a = \frac{S_b (b_1)_{ab}}{R_{ab} R_b^2}.$$

Q_a^b représente la charge nette de l'atome *a* due à la polarisation du doublet de la liaison *a-b*; R_{ab} est la longueur de la liaison *a-b*; $(b_1)_{ab}$ correspond à la polarisation longitudinale de la liaison; Z_a^0 et Z_b^0 sont des constantes relatives aux atomes *a* et *b*, enfin ε_a, ε_b et S_a, S_b, sont respectivement les charges nettes et les constantes d'écran des atomes *a* et *b*.

Les rayons covalents des atomes sont symbolisés par R_a et R_b. Cette méthode repose sur la connaissance de la géométrie des molécules et la détermination de leur moment dipolaire.

Nous avons étendu son domaine d'application aux composés insaturés [2]. L'étude du pentyne-1 et de ses dérivés 1-halogénés nous a conduits aux résultats consignés dans le tableau I.

L'utilisation de la méthode standard dans l'étude du pentane et de ses dérivés halogénés a donné les valeurs rassemblées dans le tableau II.

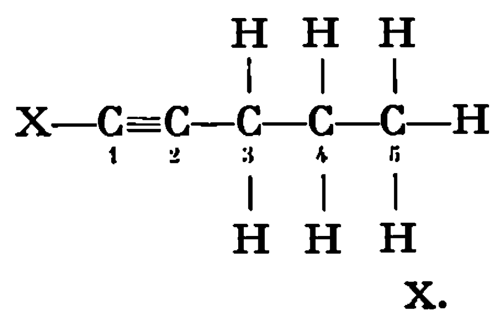
La comparaison des valeurs de la charge nette des divers atomes X des deux tableaux est particulièrement significative. Elle explique, d'une part le caractère « acide » donc donneur de proton des alcynes-1, d'autre part, elle démontre le caractère accepteur d'électron des atomes d'halogènes fixés sur le groupement éthynyle; négligeable pour l'atome de chlore, cet effet devient appréciable dans le dérivé iodé, confirmant ainsi nos résultats expérimentaux publiés précédemment [3]. Ces résultats expliquent très particulièrement la formation des complexes par transfert de charge entre les iodo-1-alcynes-1 et des donneurs d'électron du type *n*.

Le caractère « positif » des atomes d'halogène dans les halogéno-1-alcynes-1 et de l'iode en particulier est sans doute la conséquence de l'action simultanée de l'effet I_σ attracteur de l'atome de carbone sp du groupement

TABLEAU I.

Charges électroniques (*) sur les atomes du pentyne-1 et de ses dérivés halogénés.

(Unités é. s. C. G. S. × 10^{+10}.)



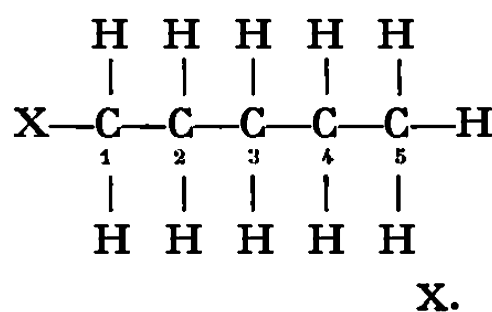
Charges.	X. H.	Cl.	Br.	I.
X	+0,375	+0,063	+0,199	+0,286
C_1	—0,406	—0,243	—0,314	—0,360
C_2	—0,417	—0,306	—0,355	—0,385
C_3	—0,393	—0,370	—0,380	—0,387
C_4	—0,645	—0,640	—0,642	—0,643
C_5	—0,841	—0,840	—0,841	—0,841
H_3	+0,367	+0,370	+0,369	+0,368
H_4	+0,334	+0,335	+0,335	+0,334
H_5	+0,309	+0,309	+0,309	+0,309

(*) Dans l'hypothèse $\mu_{(C-H)}$ saturé : + 0,3 D.

TABLEAU II.

Charges électroniques (*) sur les atomes du pentane et de ses dérivés halogénés.

(Unités é. s. C. G. S. × 10^{+10}.)



Charges.	X. H.	Cl.	Br.	I.
X	+0,307	—0,731	—0,611	—0,429
C_1	—0,856	—0,207	—0,282	—0,395
C_2	—0,706	—0,568	—0,584	—0,608
C_3	—0,681	—0,652	—0,655	—0,660
C_4	—0,706	—0,700	—0,700	—0,701
C_5	—0,856	—0,854	—0,854	—0,855
H_1	+0,307	+0,391	+0,381	+0,366
H_2	+0,326	+0,344	+0,342	+0,339
H_3	+0,329	+0,333	+0,333	+0,332
H_4	+0,326	+0,327	+0,327	+0,327
H_5	+0,307	+0,307	+0,307	+0,307

(*) $\mu_{(C-H)} = + 0,3$ D.

éthynyle, d'un effet I_π dû à la répulsion des électrons π éthynyles avec les électrons p de symétrie π de l'atome d'halogène, auxquels peut s'ajouter l'action d'un effet mésomère.

Ces considérations militent en faveur d'une structure hybride de résonance comparable à celle établie par Townes et Dailey (4) confirmée par Gellar et Schawlow pour les halogénures de cyanogène (5).

Le profil des charges dans les composés saturés s'explique par contre très aisément grâce à l'effet inductif des atomes d'halogène qui s'atténue au-delà du deuxième atome de carbone de la chaîne pentanique; cet effet décroît dans l'ordre prévu Cl > Br > I, confirmant la validité de notre méthode de calcul.

(*) Séance du 16 novembre 1970.

(1) R. P. Smith, T. Ree, J. L. Magee et H. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2263.

(2) G. Sellier et Y. Gounelle (à paraître).

(3) G. Sellier et B. Wojtkowiak, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 974 et 1273; *J. Chim. Phys.*, 65, n° 10, 1968, p. 1807.

(4) C. H. Townes et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 35.

(5) S. Gellar et A. L. Shawlow, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 779.

(*Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,*
Faculté des Sciences,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Évolution optique des solutions salines sursaturées. Étude par diffusion de la lumière.* Note (*) de MM. **Claude Magnier** et **Démosthène-Renos Svoronos**, présentée par M. Georges Champetier.

Variations du « facteur de dissymétrie optique Z » de solutions aqueuses d'halogénures et d'oxyhalogénures de potassium en fonction de la température.

Nous avons poursuivi l'étude de la stabilité des solutions sursaturées des sels de potassium par la méthode de « dissymétrie » [(1), (2), (3)] : détermination du rapport des intensités de lumière diffusée suivant deux

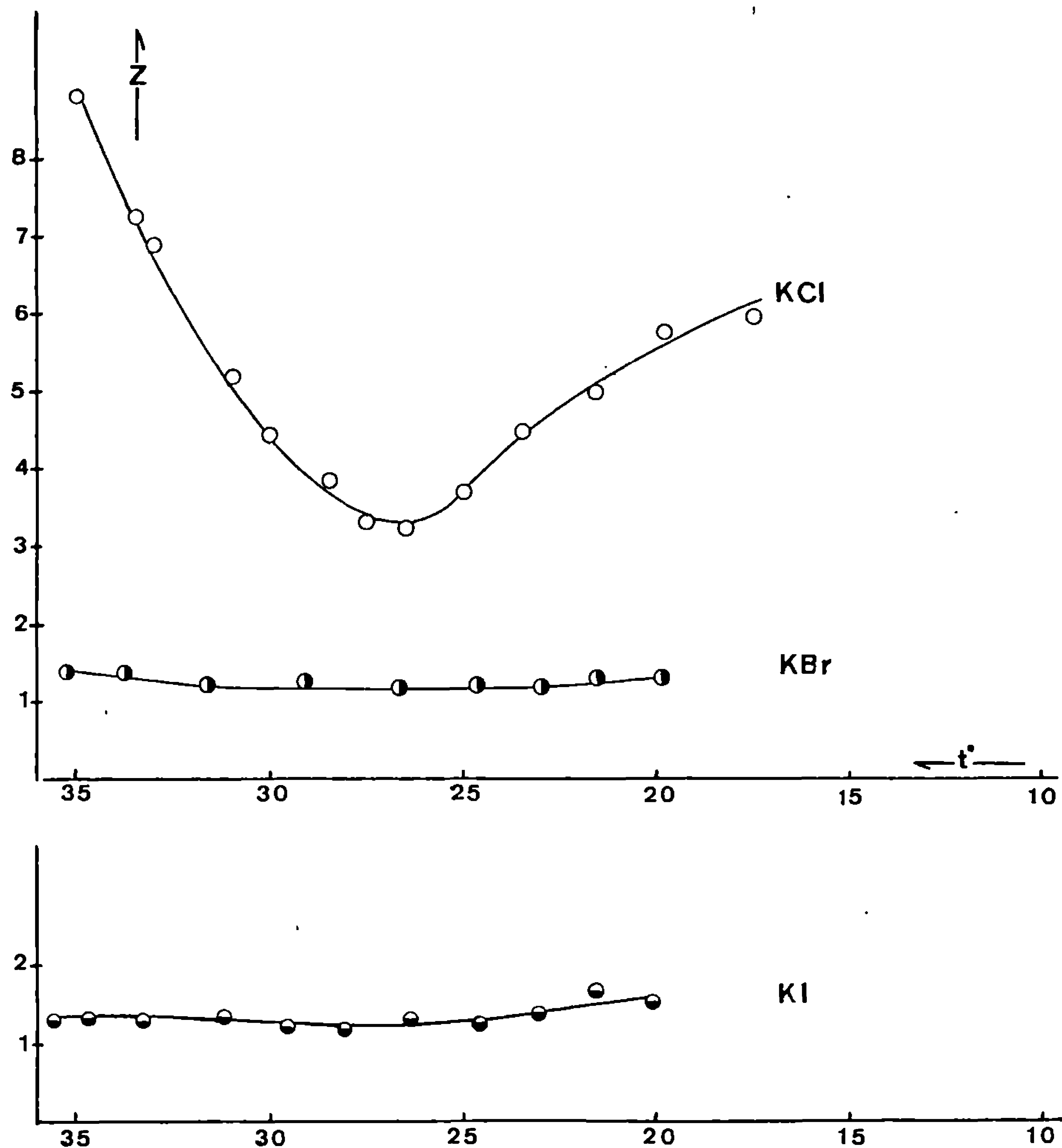


Fig. 1.

angles θ et $\pi - \theta$. Cette méthode est appliquée ici aux halogénures et aux sels oxyhalogénés du potassium : KBr, KI, $KClO_3$, $KClO_4$, $KBrO_3$, KIO_3.

Les solutions étudiées ont été préparées de façon identique à nos travaux antérieurs et sont toutes saturées à 25°C; le refroidissement s'effectue

avec une vitesse linéaire en fonction du temps et grâce à un jeu de filtrations, ces solutions peuvent être considérées comme exemptes d'impuretés insolubles de dimensions supérieures à 0,45 μ.

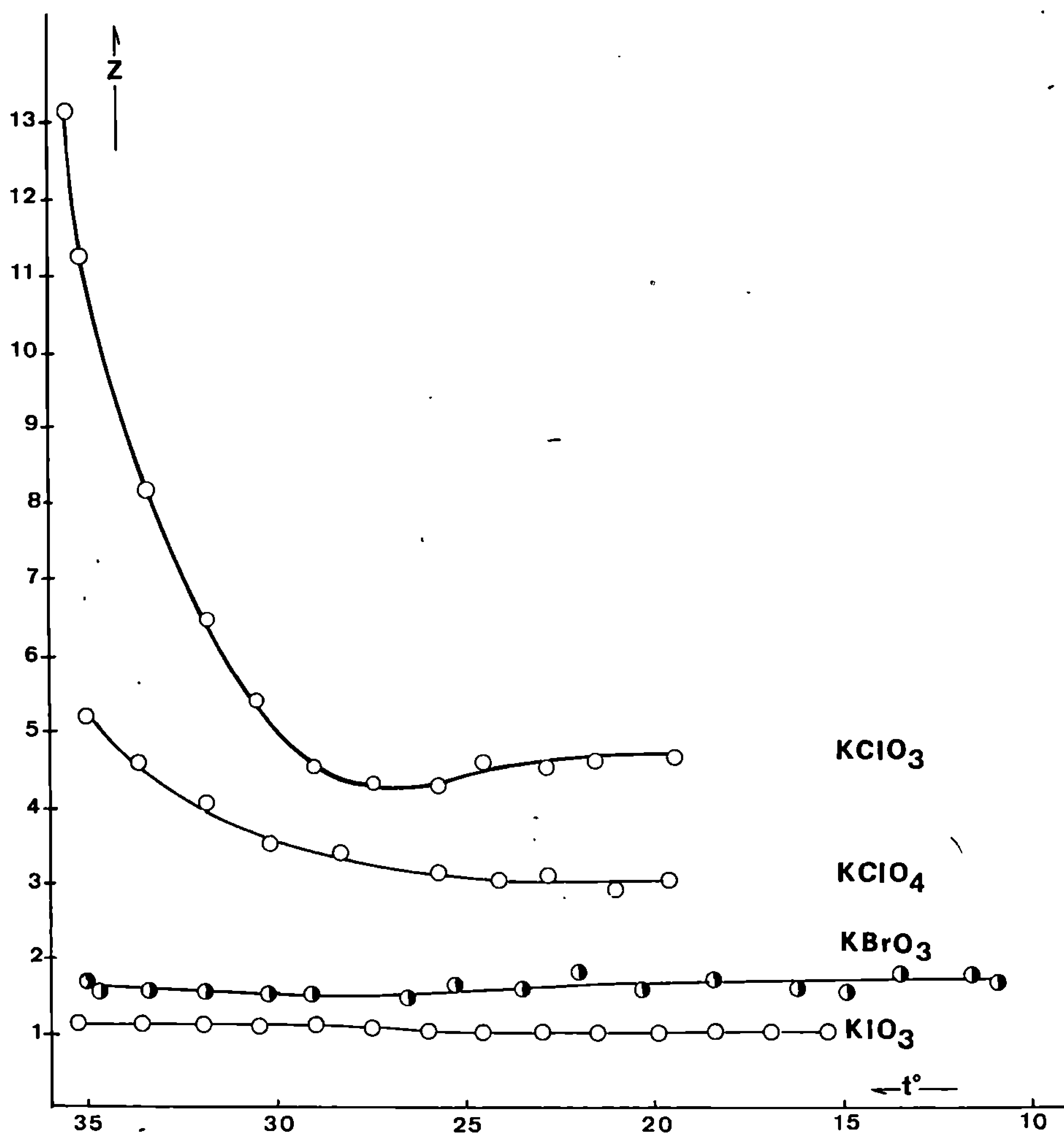


Fig. 2.

Les courbes traduisant la variation de « dissymétrie Z » pour KBr et KI (*fig.* 1) présentent une analogie entre elles mais diffèrent sensiblement de celle de KCl reproduite pour mémoire. Les variations de Z sont très faibles et leur valeur oscille autour de 1,4. Ces deux sels ont cristallisé à une température légèrement inférieure à 20°C. Là encore, nous avons un minimum à une température supérieure de 1 ou 2° à celle de la saturation.

Du fait de l'équilibre $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ la solution de KI a nécessité des précautions spéciales afin d'avoir toujours les mêmes conditions. Nous avons dû à cet effet utiliser plusieurs solutions, ce qui a permis d'éviter le vieillissement de ces solutions.

La courbe correspondant à $KClO_3$ (*fig.* 2) est très proche de celle de KCl avec un minimum très marqué vers 27°C et de grandes variations de Z. La solution a cristallisé vers 19°C. $KClO_4$ présente lui aussi des variations notables de Z, mais on ne trouve pas de minimum mais une rupture de pente vers 27°C. Là encore, la solution a cristallisé vers 19°C.

$KBrO_3$ et KIO_3 sont très proches l'un de l'autre. Leurs variations sont très faibles. Pour $KBrO_3$ un minimum s'observe encore vers 27°C alors que pour KIO_3 c'est un changement de pente. De plus, ces deux solutions présentent une grande sursaturation : KIO_3 a cristallisé vers 14°C; $KBrO_3$ présente une sursaturation encore supérieure qui est comparable à celle de $CaCl_2, 6H_2O$ ([3]). La courbe de dissymétrie est reproduite jusqu'à 10°C; en deçà de cette température des problèmes techniques empêchent de refroidir d'une manière linéaire et reproductible les solutions.

L'étude de KIO_3 a nécessité elle aussi trois solutions. Ces solutions ont présenté des courbes confondues jusqu'à 23°C. Les deux premières donnent ensuite des points aberrants et n'ont pas permis de tracer un graphique. Par contre, la troisième préparation, dont nous avons reproduit la courbe, traduit une constance de Z à partir de cette température. Cette anomalie peut être due à la présence de quelque impureté soluble, catalysant la dissociation du sel.

En résumé, toutes ces courbes ont la caractéristique commune de présenter, soit un minimum, soit une rupture de pente à une température légèrement supérieure à la saturation. La présence d'anions chlorés semble faire varier d'une manière très sensible ces courbes. Nous poursuivons actuellement cette étude par la mise en jeu de nouveaux sels.

(*) Séance du 16 novembre 1970.

([1]) D.-R. Svoronos, *Thèse Doctorat ès sciences physiques* (*Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 59).
([2]) J. Trichet et D.-R. Svoronos, *Comptes rendus*, 266, série D, 1968, p. 1207.
([3]) D.-R. Svoronos, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 133.

(*Sorbonne,*
Laboratoire de Chimie minérale,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'azote et des amines sur l'oxydation lente du butane à* 300°C. Note (*) de M. **Joseph Lemahieu**, Mme **Françoise Langrand** et M. **Michel Lucquin**, présentée par M. Paul Laffitte.

On montre l'incidence des processus de ruptures hétérogène et homogène, notamment sur la vitesse maximale et la période d'induction de la réaction d'oxydation du butane, grâce à l'addition de quantités variables, soit d'azote, soit d'amines. D'autre part, la mise en évidence de l'influence inhibitrice de l'azote sur le pic d'arrêt permet de confirmer le caractère partiellement hétérogène de ce mécanisme.

Les réactions d'oxydation des hydrocarbures se font par l'intermédiaire de réactions en chaînes dont les principales caractéristiques, à savoir le facteur de ramification, la période d'induction et la vitesse maximale dépendent notamment des processus de rupture. Afin de diminuer la vitesse de la réaction de rupture hétérogène ou d'augmenter celle du processus de rupture homogène, nous avons ajouté aux mélanges butane-oxygène de concentration donnée ($C = p_{C_4H_{10}}/p_{C_4H_{10}} + p_{O_2}$), des quantités variables d'azote ou de méthylamines. La vitesse maximale et la période d'induction sont déterminées à partir des enregistrements de la lumière émise par la réaction (*fig.* 1 *a*); soit I_M l'intensité maximale de la réaction lente, I_{PA} celle du pic d'arrêt, τ la période d'induction, c'est-à-dire le temps s'écoulant jusqu'à I_M. Ces différentes grandeurs sont affectées de l'indice o ou *a* suivant qu'elles sont relatives au butane seul ou aux mélanges contenant des additifs.

Cette étude est effectuée en statique avec un réacteur cylindrique de 33 ml en verre « pyrex ». Les mélanges binaires ou ternaires sont préparés préalablement. Dans toutes les séries d'expériences, la pression ($P = p_{C_4H_{10}} + p_{O_2}$) vaut 150 Torr, et on fait varier la concentration en additif ($\gamma = p$ additif/P) de 0 à 350 % pour l'azote et de 0 à 8 % pour les amines. Ces faibles pressions d'amines sont introduites initialement à l'aide d'un manomètre à huile de silicone.

1° *Influence de l'azote.* — L'azote joue le rôle de promoteur dans l'oxydation des mélanges suffisamment riches en comburant. En effet, à 32 %, I_M, qui peut être assimilé à la vitesse maximale de la réaction augmente (*fig.* 1 *a* et 2 *a*) et τ diminue (*fig.* 2 *b*); de plus, du côté des hautes concentrations en oxygène, la limite d'explosions froides des mélanges ternaires ($\gamma = 100$ %) se situe à plus basses pressions que celle des mélanges butane-oxygène (*fig.* 4). Ceci montre l'importance que doit avoir dans le schéma réactionnel la rupture hétérogène et tous ces phénomènes ne sont que les conséquences de l'augmentation du facteur de ramification, $\varphi = \varphi_h - \varphi_d$. L'azote freine la rupture hétérogène des radicaux et φ_d décroît, ce qui entraîne une augmentation de φ.

Par contre, à 65 %, l'addition d'azote amène une diminution de I_M (*fig.* 3 *a*). Dans ce domaine de concentrations, le mécanisme du pic d'arrêt se produit très tôt au cours de l'évolution de la réaction; il n'y a effectivement qu'un seul maximum sur les enregistrements d'émission lumineuse (*fig.* 1 *c* pour $\gamma = 0$). Le fait que l'on observe, dans ces conditions une diminution de I_M alors que l'on a mis en évidence une augmentation

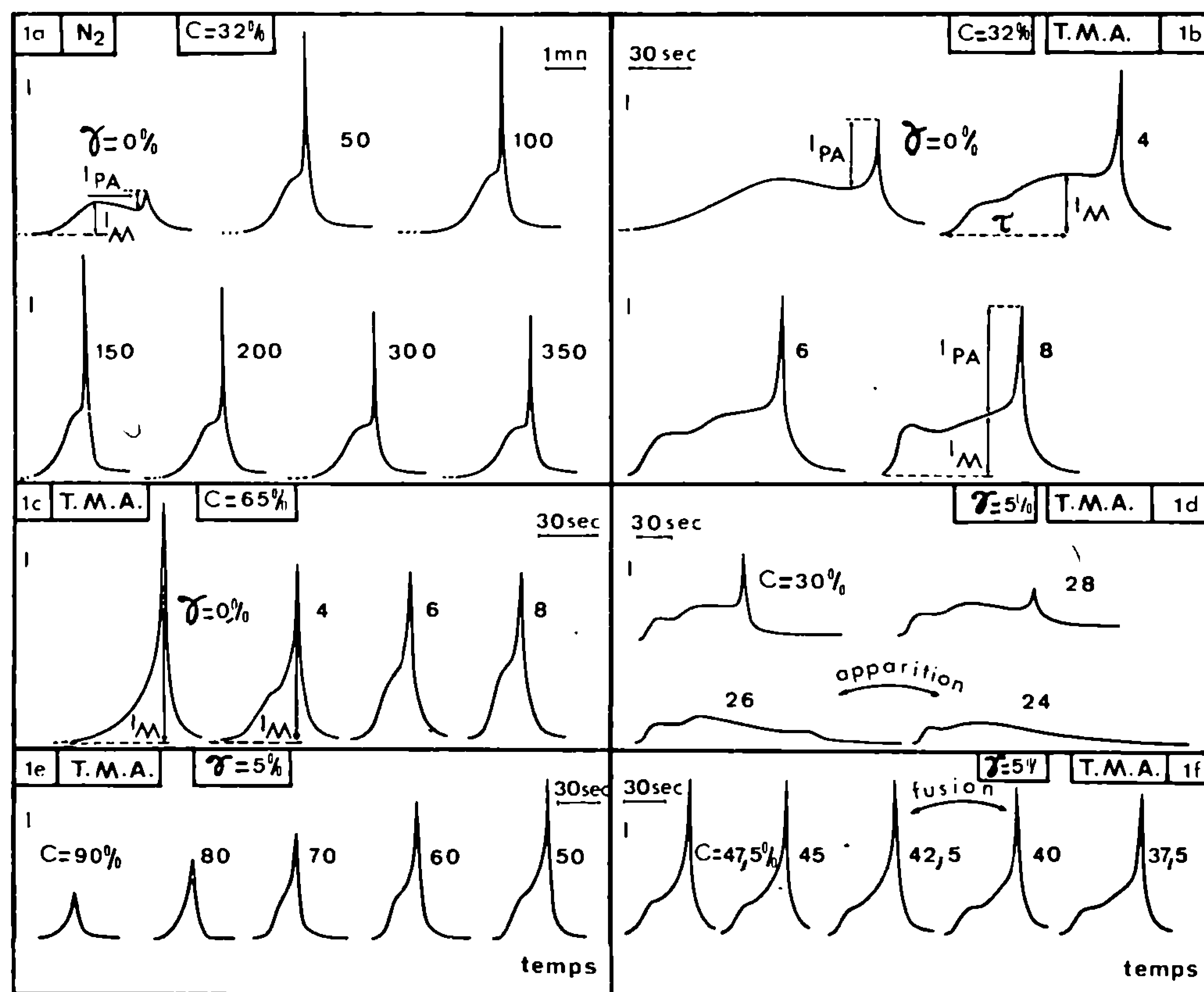


Fig. 1.

de l'intensité maximale de la réaction lente seule, montre que l'azote inhibe le mécanisme du pic d'arrêt. Ceci a déjà été observé à 45 % avec l'isobutane ([1]) dans le cas d'une réaction lente suivie d'un pic d'arrêt, en ajoutant l'inerte à la naissance de ce pic. Dans nos conditions expérimentales, l'augmentation de I_{PA} que nous avons observée à 32 % (*fig.* 2 *c*) pourrait être due à l'action promotrice de l'azote sur le maximum de la réaction lente, ce qui induit une augmentation du pic d'arrêt ([2]). Enfin, on remarque sur l'isotherme de la figure 4, un déplacement des limites du pic d'arrêt vers les hautes concentrations en oxygène. Sur les enregistrements d'émission lumineuse obtenus jusqu'à 40 % (exemple à 32 %, *fig.* 1 *a*), on voit que l'azote augmente l'intensité du pic d'arrêt et le rapproche de la réaction lente. On pouvait donc prévoir le déplacement

important de la limite de fusion. Par contre, celui de la limite d'apparition est beaucoup plus faible (1 %); il a dû être mesuré avec une grande précision.

2° *Influence des amines.* — L'addition de monométhylamine (MMA) et de diméthylamine (DMA) amène une diminution de I_M et de I_{PA} (*fig.* 2*a*, 2*c* et 3*a*). Quelle que soit la concentration en butane, l'effet inhibiteur de ces deux amines est très marqué sur la période d'induc-

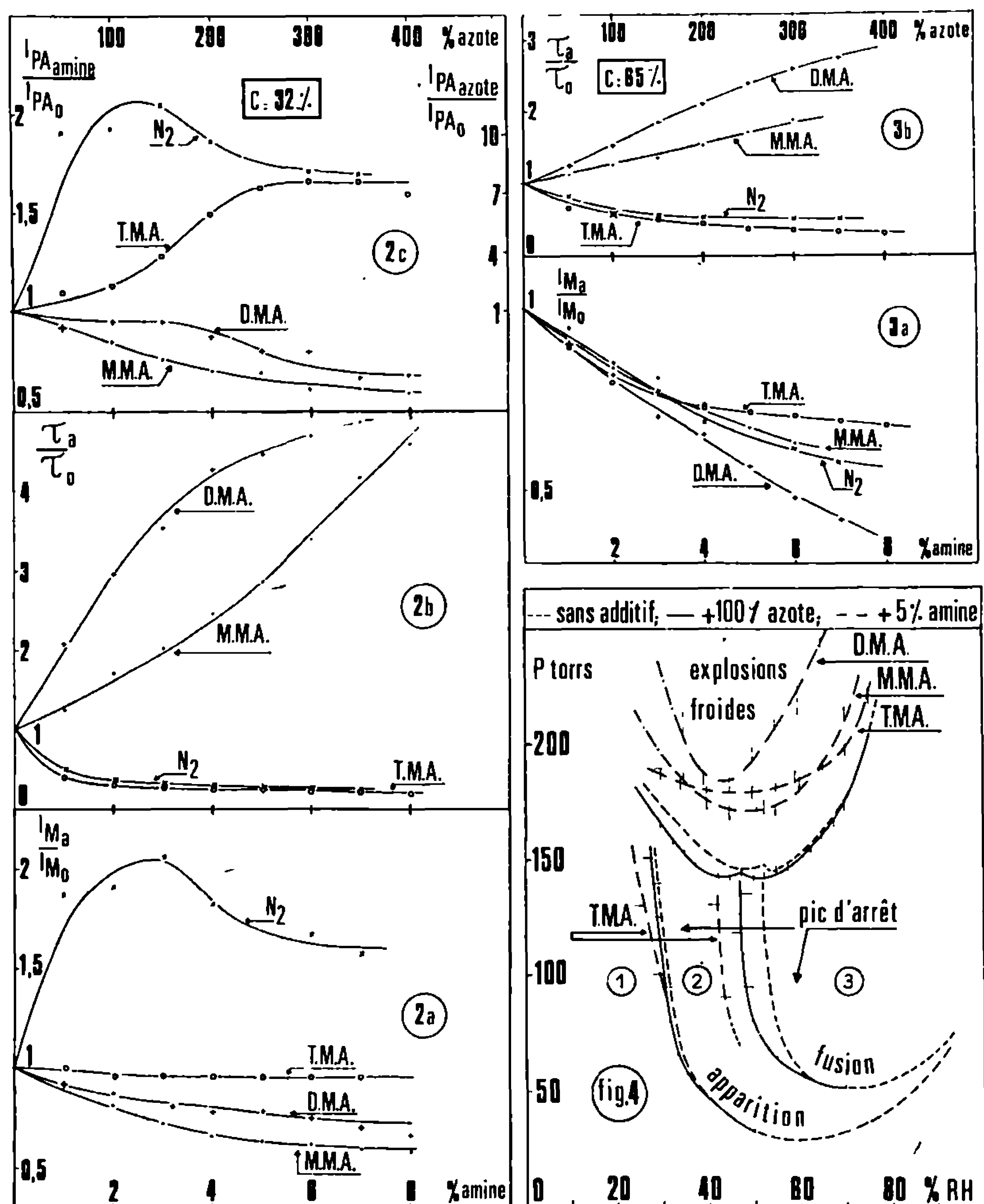


Fig. 2-3-4.

tion (*fig.* 2*b* et 3*b*). Comme Waddington ([3]), on trouve deux types de courbe $\tau = f(\gamma)$: avec l'amine primaire, la période d'induction varie plus vite pour les concentrations élevées; par contre, avec l'amine secondaire, les variations deviennent beaucoup plus faibles.

De nombreux auteurs et plus précisément Jones et Waddington ([4]) proposent pour expliquer l'effet inhibiteur de ces amines (InH) la réaction de rupture supplémentaire ROO$^{\cdot}$ + InH. Cette réaction est plus facile avec les amines secondaires et ceci expliquerait l'efficacité plus grande de

la DMA sur l'allongement de la période d'induction (*fig.* 2 *b* et 3 *b*) et sur le déplacement de la limite d'explosions froides vers les plus hautes pressions (*fig.* 4). On peut noter qu'en simulant un même mécanisme ([5]), on retrouve le type de courbe $\tau = f(\gamma)$ obtenue avec la MMA.

Si l'addition de MMA et de DMA ne modifie pas l'allure des enregistrements obtenus avec le butane seul, il n'en est pas de même avec la triméthylamine (TMA) : on observe deux maximums successifs pour la réaction lente. Le premier est d'autant plus important que la concentration en TMA est grande (*fig.* 1 *b* et 1 *c*) et il reste pratiquement constant quand celle-ci est constante (*fig.* 1 *d* et 1 *f*). La TMA, s'oxydant à des températures beaucoup plus basses que le butane ([6]), il semble donc logique de considérer que le premier maximum est dû essentiellement à l'oxydation de la TMA et le second à celle du butane. On définit donc I_M et τ par rapport au deuxième maximum (*fig.* 1 *b*). On obtient alors un effet inhibiteur de la TMA sur I_M (*fig.* 2 *a* et 3 *a*) et un effet promoteur sur τ (*fig.* 2 *b* et 3 *b*). La limite d'explosions froides est déplacée vers les plus hautes pressions (*fig.* 4). Pour les mélanges pauvres en oxygène (C = 90 et 80 %), les enregistrements d'émission lumineuse (*fig.* 1 *e*) ne présentent qu'un seul pic. Celui-ci correspond à une oxydation préférentielle de l'amine. L'addition de TMA favorise également le pic d'arrêt (*fig.* 2 *c*) et déplace les limites d'apparition et de fusion (*fig.* 1 *d* et 1 *f*) vers les plus hautes concentrations en oxygène (*fig.* 4). Comme le pic d'arrêt prend de l'importance quand les mélanges sont relativement pauvres en oxygène, ce résultat confirme l'hypothèse émise sur l'oxydation de la TMA.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

([1]) J. P. SAWERYSYN, L. R. SOCHET et M. LUCQUIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1564.

([2]) F. LANGRAND, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1967, Centre de Documentation C. N. R. S., T. 24.684, p. 36.

([3]) D. J. WADDINGTON, *Proc. Roy. Soc.*, A, 265, 1962, p. 436.

([4]) P. W. JONES et D. J. WADDINGTON, *Advances in chemistry series*, 75, 1968, p. 306; *Chem. and Ind.*, 15, 1969, p. 492.

([5]) M. LUCQUIN, J. MONTASTIER, F. LANGRAND, A. PEREZ et A. PERCHE, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1714.

([6]) C. F. CULLIS et B. A. KHOKHAR, *Comb. and Flame*, 4, 1960, p. 265.

(*Laboratoire de Chimie de la Combustion, Faculté des Sciences de Lille,* B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Rôle de l'adsorption dans l'inflammation hypergolique.* Note (*) de MM. **Michel-Louis Bernard**, **Jean-Paul Dvoraczek** et **Bernard Sztal**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les lois empiriques reliant le délai d'inflammation de différentes substances hypergoliques avec l'acide nitrique à la concentration de l'acide, ont été interprétées à l'aide des phénomènes d'absorption.

Dans le cas du système acide nitrique-paraphénylène-diamine, nous avons montré dans une Note précédente ([1]) que le délai d'inflammation, τ, vérifiait en première approximation, l'équation

$$(a) \qquad \tau = \frac{K d^{\frac{1}{2}}}{C^n}$$

avec :

C, concentration (molaire) de l'acide;

n, exposant représentant l'ordre apparent de la réaction;

d, le diamètre des grains;

K, la constante dépendant de la température.

Une étude analogue a été entreprise avec le système acide nitrique-hydrure de lithium. Pour celui-ci, on peut relier le délai d'inflammation au diamètre des grains d'hydrure par une loi identique à la précédente ([2]). Le mécanisme cinétique proposé ([3]) reste donc inchangé. L'influence de la concentration de l'acide nitrique sur τ pour des concentrations comprises entre 17 et 23 N est également représentée par l'expression (*a*). La figure 1 montre, en effet, que les courbes $\log_{10}\tau = f(\operatorname{Log} C_{HNO_3})$ sont approximativement des droites de pente *n* voisine de — 8 et de — 2 respectivement pour la paraphénylène diamine et pour l'hydrure de lithium. Toutefois, il semble que l'ordre *n* varie sensiblement avec la concentration de l'acide. L'objet de cette Note est de proposer une interprétation de cette variation, faisant intervenir l'espèce active à l'état adsorbé.

Nous avons montré antérieurement que l'inflammation hypergolique s'effectuait à l'échelle du grain ([1]). D'autre part, le rôle des propriétés superficielles dans la cinétique d'inflammation des propergols a été signalé depuis quelques années par l'un de nous [([4]), ([5])]. Nous avons étudié pour le système hypergolique acide nitrique-furfuraldazine (solide) ([6]), l'influence d'un agent tensioactif en ajoutant 1 % d'alcool laurique éthoxylé à la furfuraldazine (*fig.* 2). On obtient un meilleur groupement statistique du temps d'inflammation, le temps moyen n'étant pas affecté. D'autre part, l'alcool laurique éthoxylé n'est pas hypergolique avec l'acide nitrique. L'agent tensioactif, par ses propriétés physiques favorise un

étalement plus uniforme de l'acide nitrique sur la surface du solide. Ceci conduit à penser que la réaction se fait par l'intermédiaire du réactif adsorbé à la surface du solide. Les molécules d'acide nitrique et d'eau composant la solution s'adsorbent à la surface du combustible qui présente

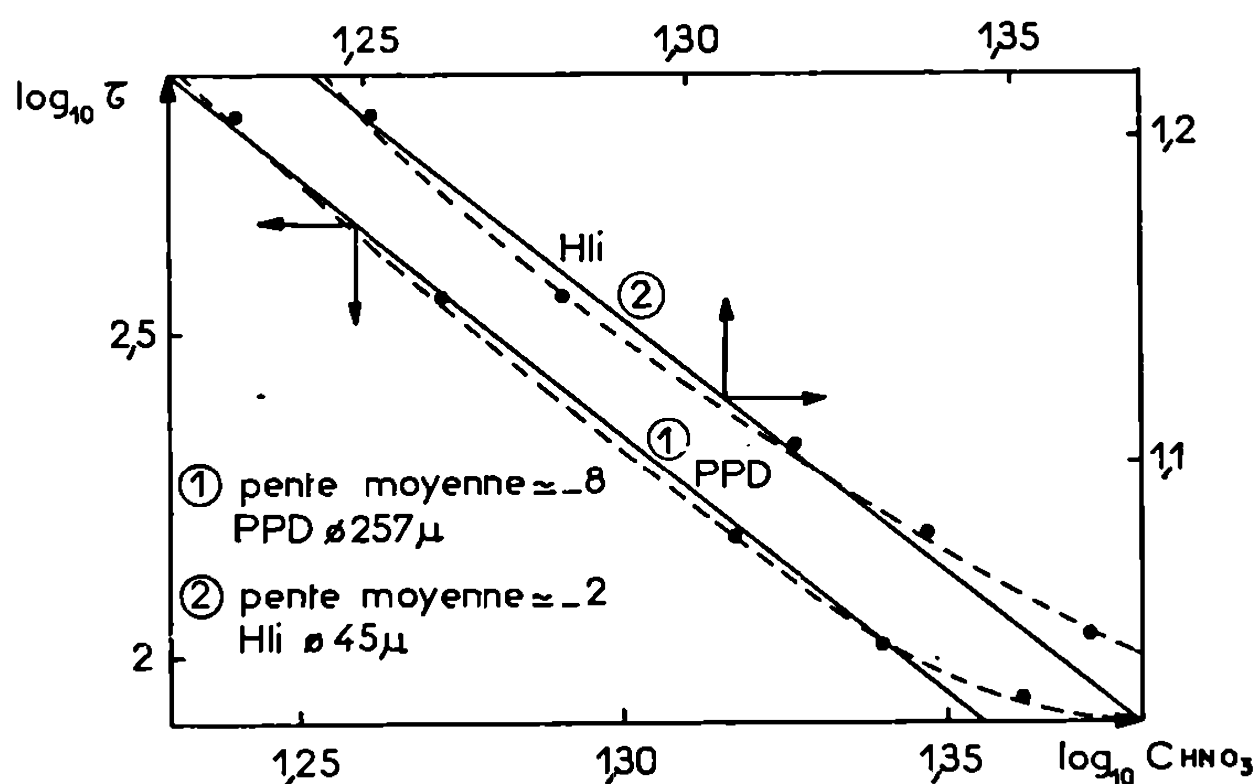


Fig. 1. — $\log_{10}\tau = f(\log_{10} C_{HNO_3})$ pour les systèmes HNO_3-paraphénylène-diamine (PPD) et HNO_3-HLi.

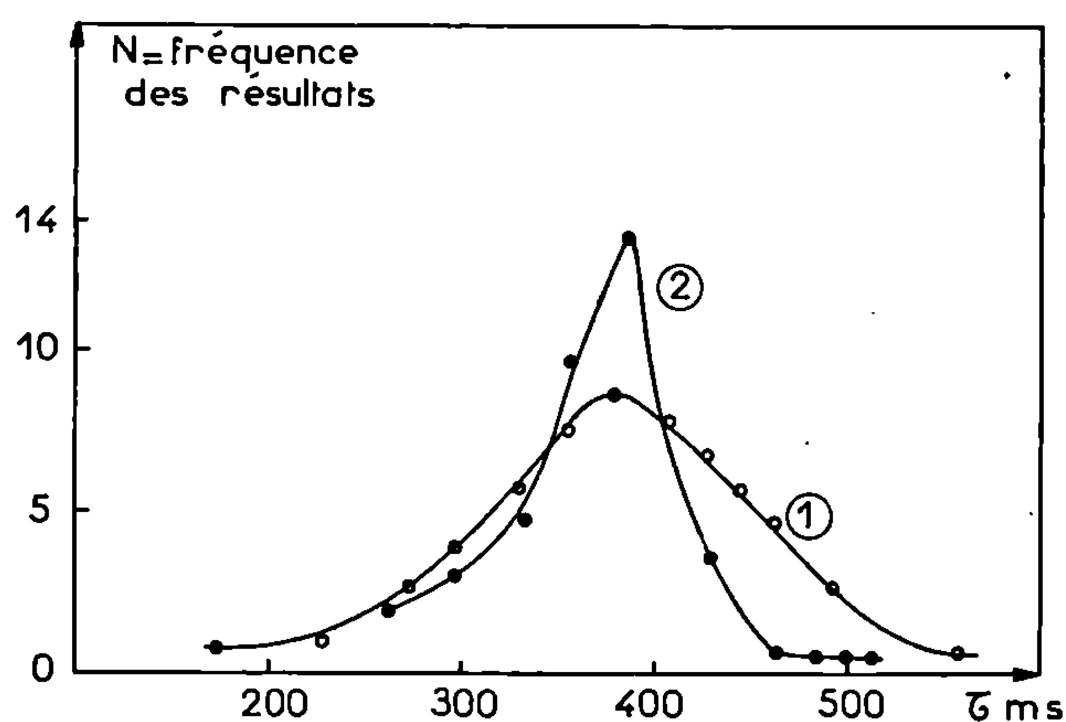


Fig. 2. — Étude statistique du délai d'inflammation du système acide-nitrique-furfuraldazine : (1) sans agent tensioactif, (2) avec agent tensioactif.

donc des plages recouvertes, soit par des molécules d'acide nitrique, soit par des molécules d'eau.

Le taux de recouvrement $\sigma(HNO_3)$ de la surface du grain de combustible par les molécules d'acide nitrique peut s'écrire :

$$(b) \qquad \sigma(HNO_3) = \frac{a C_{HNO_3}}{a C_{HNO_3} + b C_{H_2O}},$$

avec :

C_{HNO_3}, concentration molaire de l'acide en solution;

C_{H_2O}, concentration molaire de l'eau en solution;
a et b, coefficients respectifs d'adsorption de HNO_3 et H_2O.

La vitesse de croissance des germes par laquelle se développe la réaction préhypergolique ([1]) peut alors s'écrire :

$$\frac{dx}{dt} = K'[\sigma(HNO_3)]^{n'}$$

où :
n' est l'ordre de la réaction de surface;
K', la constante cinétique dépendant de la température.

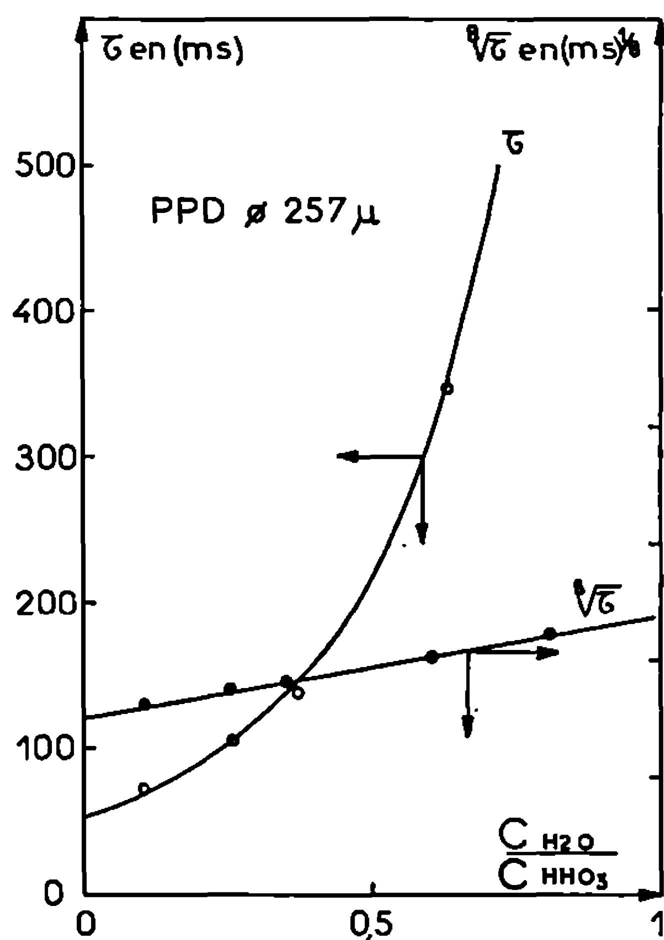


Fig. 3.

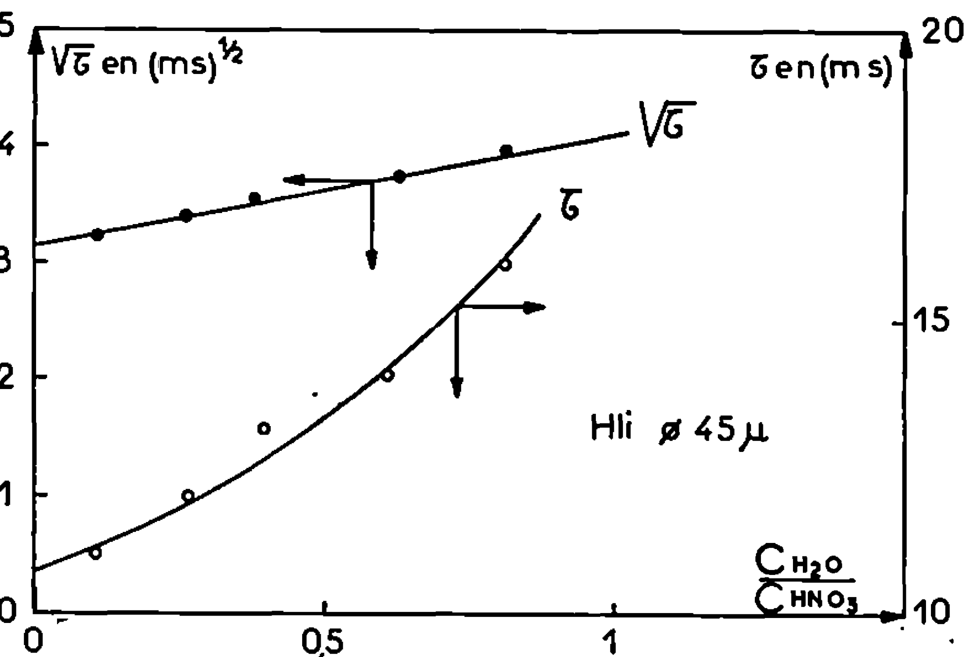


Fig. 4.

En reprenant les calculs du délai d'inflammation exposés dans une Note précédente ([1]), on obtient pour l'expression de τ :

$$\tau = \sqrt{\frac{(1-\alpha)\,i}{3n_0}}\,\frac{1}{K'}\,d^{\frac{1}{2}}\,\frac{1}{[\sigma(HNO_3)]^{n'}},$$

avec :
$(1-\alpha)\,i$, degré d'avancement cinétique de la réaction de germination;
n_0, nombre de germes par unité de surface.

Soit encore en regroupant les constantes :

$$\tau = k'\,d^{\frac{1}{2}}\left[\frac{aC_{HNO_3} + bC_{H_2O}}{aC_{HNO_3}}\right]^{n'}$$

ou

$$\sqrt[n']{\tau} = k\left[1 + \frac{b}{a}\,\frac{C_{H_2O}}{C_{HNO_3}}\right].$$

Les figures 3 et 4 montrent que τ satisfait à la formule ci-dessus à la condition de poser $n' = 8$ pour la paraphénylène-diamine et $n' = 2$ pour

l'hydrure de lithium. Un rapide calcul permet d'évaluer b/a d'après les pentes des deux droites obtenues. On trouve pour HLi : $b/a = 0{,}28$ et pour la phénylène-diamine : $b/a = 0{,}59$, valeurs qui correspondent toutes deux à une adsorption préférentielle d'acide nitrique ($b/a < 1$).

L'acide nitrique réagissant à l'état adsorbé, l'ordre de la réaction donné par l'équation (*a*) et déterminé graphiquement par les pentes des droites (1) et (2) de la figure 1, ne peut donc être qu'un ordre *apparent*, l'ordre *vrai* étant celui de la réaction superficielle. Aux concentrations relativement faibles en acide, et en accord avec l'équation (*b*), l'ordre apparent a tendance à s'identifier à l'ordre vrai $[\sigma(HNO_3) \propto C^1_{HNO_3}]$. Aux fortes concentrations en acide, l'ordre apparent diminue et tend vers zéro $[\sigma(HNO_3) \propto C^0_{HNO_3}]$.

Compte tenu de l'état adsorbé du réactif hypergolique, les représentations du type $\tau \propto 1/C^n$ ne permettent donc pas d'atteindre l'ordre vrai et pour autant le mécanisme de la réaction lorsque le recouvrement en réactif est très important.

Une extension de ces idées à l'interprétation des résultats relatifs à l'inflammation des propergols solides composites [7] est proposée par les auteurs.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

([1]) G. JEANNIN et M. L. BERNARD, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1419.

([2]) M. L. BERNARD, D. VEYSSIÈRE et M. GRANET, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1641.

([3]) M. L. BERNARD, D. VEYSSIÈRE et M. GRANET, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 24.

([4]) M. L. BERNARD, *A. R. S. Journal*, 1962, p. 384.

([5]) M. L. BERNARD, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1946.

([6]) D. VEYSSIÈRE, *Thèse de 3e cycle*, Poitiers, 1966.

([7]) R. ANDERSON, R. S. BROWN et S. SHANNON, *Chem. Eng. Prog. Symp.*, 62, 1966, p. 29.

(*Laboratoire de Chimie physique
de la Combustion,*
E. R. A. n° 160, *C. N. R. S.*,
40, *avenue du Recteur-Pineau*,
86-*Poitiers, Vienne*.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence de la pression sur la vitesse de réduction de l'oxyde de cuivre II par l'hydrogène.* Note (*) de MM. **Robert Schoepp** et **Issam Hajal**, présentée par M. Paul Laffitte.

On étudie par thermogravimétrie l'influence de la pression sur la progression de l'interface réactionnelle k_i dans la réduction de l'oxyde de cuivre II par l'hydrogène, entre 120 et 170°C, pour des pressions P_{H_2} comprises entre 100 et 1000 Torr. P_{H_2}/k_i est proportionnel à P_{H_2}. Diverses hypothèses permettent d'expliquer ce résultat.

Les données bibliographiques sur l'influence de la pression dans la réduction de l'oxyde de cuivre II par l'hydrogène sont peu nombreuses [(1) à (4)]. Chacun des auteurs n'a étudié qu'un domaine restreint de pression pour une seule température, et l'influence de la pression sur l'avancement de la réduction en fonction du temps a été trouvée négligeable ou nulle au-dessus de 400 Torr. Nous avons, par contre, observé une variation de la vitesse de réduction en fonction de la pression, ce qui nous a amenés à compléter les résultats d'une publication précédente (5).

Nous avons établi des isobares entre 100 et 1000 Torr, entre 120 et 170°C. La technique expérimentale ne diffère que par le débit gazeux qui a été supprimé, de nombreuses expériences nous ayant montré, qu'avec la thermobalance utilisée (volume intérieur d'environ 10 l), l'influence du débit de gaz réactif frais est nul entre 0 et 20 ml.s^{-1}. Des mesures par chromatographie en phase gazeuse montrent que la pression de vapeur d'eau reste négligeable. Les mode de préparation des échantillons de CuO par décomposition et calcination de carbonate basique de cuivre II est en tout point identique à celui utilisé précédemment pour la réduction isobare par H_2 (5) et par CH_4 (6). CuO subit préalablement une germination artificielle par l'acide formique.

TABLEAU.

P (Torr).	A × (— 10^{-3}).	B × (— 10^{-3}).	$E_{act.}$ (kcal/mole).
1000	3,274	6,160	15,1
720	3,655	6,962	16,8
400	3,663	6,843	16,9
200	3,743	6,790	17,2
100	4,077	7,316	18,8

Résultats expérimentaux. — Les courbes obtenues sont du même type que celles déjà produites (5). Ces enregistrements sont analysés au moyen des abaques établies par Delmon (7), dans les deux hypothèses de germination instantanée et de germination à vitesse constante, suivant

la théorie de Manpel. La vitesse de progression de l'interface réactionnelle fournie par cette analyse ne dépend pas de l'hypothèse envisagée.

Pour chaque isobare, nous constatons que

$$\log_{10}\frac{k_i}{a_0}=\frac{A}{T}+B,$$

k_i, vitesse de progression de l'interface réactionnelle ($Å.mn^{-1}$);
T, température (degrés Kelvin);
a_0, rayon du grain de CuO (16 500 Å).

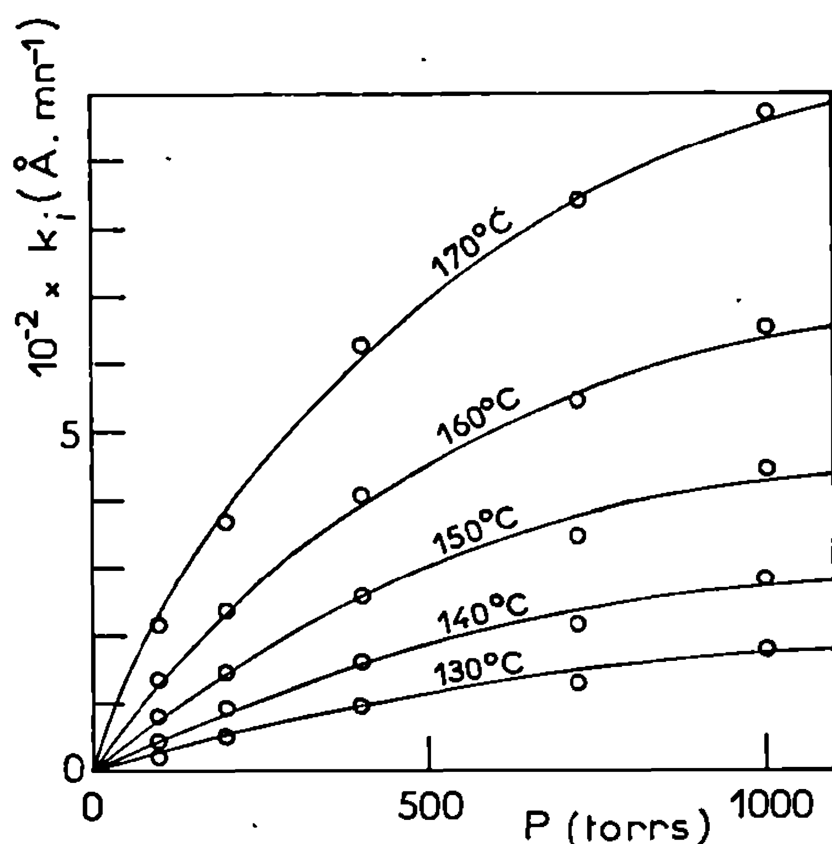


Fig. 1.

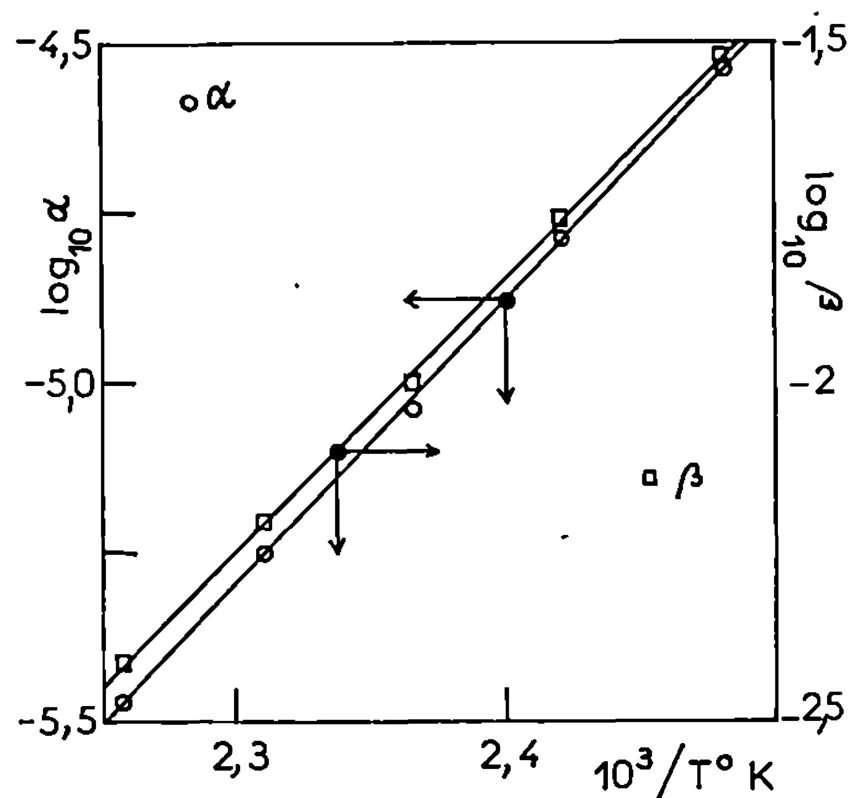


Fig. 2.

Les coefficients A et B de ces droites d'Arrhenius tracées par la méthode des moindres carrés et les énergies d'activation correspondantes sont consignés dans le tableau.

A partir des droites d'Arrhenius ci-dessus nous avons tracé les isothermes de la figure 1 où P est la pression d'expérience exprimée en torrs.

Au faibles pressions nous trouvons k_i approximativement proportionnel à P_{H_2}, ce qui rejoint des résultats trouvés à 300 et 200°C [(2), (4)]. Dans un domaine plus vaste, on a

$$(1) \qquad \frac{1}{k_i}=\frac{\alpha}{P_{H_2}}+\beta,$$

α et β constants à une température donnée.

Une telle loi a été obtenue aussi pour un certain nombre de réactions gaz-solide, de décompositions thermiques de solides et de réactions catalytiques hétérogènes.

INTERPRÉTATION. — Des considérations théoriques permettent de retrouver par le calcul des lois de cette forme [(8) à (11)].

On peut partir des hypothèses suivantes ([10]) :

1. La diffusion de l'hydrogène et de la vapeur d'eau dans la couche poreuse de cuivre formé est assez rapide pour qu'on puisse négliger les gradients de pression de ces gaz dans cette couche.

2. Les sites d'adsorption sont homogènes, non spécifiques et possèdent la même énergie.

3. En régime établi la vitesse de chacun des processus élémentaires est égale à la vitesse globale v de la transformation.

4. Ces processus élémentaires sont :

a. site $+ H_2 \underset{k_1''}{\overset{k_1'}{\rightleftharpoons}}$ hydrogène adsorbé;

b. réaction d'interface qui transforme l'hydrogène adsorbé en eau adsorbée (k_0') et réaction inverse (k_0'');

c. $H_2O_{ads} \underset{k_2''}{\overset{k_2'}{\rightleftharpoons}} H_2O +$ site.

Les calculs développés par Barret ([8]) sur ces bases conduisent à la « loi des lenteurs » suivante :

$$(2)\quad \frac{1}{v} = \frac{1}{s[K_0K_1P_1 - K_2P_2]}\left\{\frac{1}{k_1''}[K_0 + (1 + K_0)K_2P_2] + \frac{1}{k_2''}[1 + (1 + k_0)K_1P_1] + \frac{1}{k_0''}[1 + K_1P_1 + K_2P_2]\right\},$$

P_1 étant la pression partielle de H_2 et P_2 celle de l'eau;
K_1, K_0 et K_2 les constantes d'équilibre des trois étapes;
s le nombre de sites d'adsorption par unité d'interface.

Dans nos conditions opératoires P_2 est pratiquement nul. L'expression (2) devient

$$(3)\quad \frac{1}{v} = \frac{1}{sK_0K_1}\left(\frac{K_0}{k_1''} + \frac{1}{k_2''} + \frac{1}{k_0''}\right)\frac{1}{P_1} + \frac{1}{sK_0}\left(\frac{K_0}{k_2''} + \frac{1}{k_0''} + \frac{1}{k_2''}\right).$$

Cette relation est semblable à la relation expérimentale (1), v étant proportionnelle à k_i.

La figure 2 montre que les valeurs expérimentales de α et β varient avec la température suivant une loi d'Arrhenius. Ceci n'est compatible avec l'équation (3) théorique que dans des cas limites, par exemple lorsque deux termes des parenthèses du second membre sont négligeables devant le troisième.

L'étude directe de la sorption des gaz sur l'interface de l'oxyde que nous utilisons ainsi que l'influence de la vapeur d'eau sur la vitesse devraient permettre de développer les conclusions précédentes.

(*) Séance du 16 novembre 1970.

(1) M. T. Pouchot, W. Werhoeven et B. Delmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 911.

(2) E. P. Tatievskaya, M. G. Zhuravleva et G. I. Chufarov, *Izvest. Akad. Naud. S. S. S. R. Oldel. Tekh. Nauk.*, 1949, p. 1235.

(3) M. M. PAVLYCHENKO et YU. S. RUBINCHIK, *J. Appl. Chem. U. S. S. R.*, 24, 1952, p. 751 (traduction en langue anglaise).
(4) G. I. CHUFAROV, B. D. AVERBUKH et E. P. SVERDLOVSK, *Zh. Fiz. khim.*, 26, 1952, p. 31.
(5) R. SCHOEPP et R. PATIN, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 5.
(6) R. SCHOEPP et I. HAJAL, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1541.
(7) B. DELMON, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 18, 1963, p. 471-516, 541-573 et annexes.
(8) J. BESSON et P. SARRAZIN, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1957.
(9) J. GERMAIN, *Catalyse hétérogène*, Dunod, Paris.
(10) P. BARRET, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 73.
(11) P. BARRET et D. DELAFOSSE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 82.

*(Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences,*
B. P. n° 812,
*Yaoundé,
Cameroun.)*

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Influence de l'adsorption chimique du soufre sur le comportement électrochimique du cuivre.* Note (*) de MM. **Nisso Barbouth, Jacques Pagetti, Jacques Oudar** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des études antérieures [(1), (2)] concernant la chimisorption du soufre sur le cuivre ont permis de déterminer les données thermodynamiques liées à l'adsorption et d'avoir des renseignements sur la structure de la couche d'adsorption. Nous avons jugé utile de compléter ces informations par l'étude du comportement électrochimique des surfaces de cuivre traitées sous hydrogène pur d'une part, et recouvertes d'une couche de soufre chimisorbé d'autre part. Nous avons utilisé du cuivre de titre 99,999 % sous forme de plaquettes monocristallines orientées à $\pm 1^\circ$ de l'orientation désirée.

Après polissage électrochimique, les échantillons étaient soumis à un recuit de 2 h à 750°C, sous hydrogène purifié par passage à travers une cellule au palladium. Les échantillons étaient ensuite, soit traités de façon à obtenir une monocouche de soufre, soit portés directement dans une cellule électrolytique (*fig.* 1) afin de mesurer leur potentiel.

Pour obtenir une monocouche de soufre chimisorbé, les échantillons recuits étaient portés à 580°C dans un mélange réducteur hydrogène-sulfure d'hydrogène. La concentration en sulfure d'hydrogène du mélange était très légèrement inférieure à celle qui donne lieu à la formation du sulfure. On sait que dans de telles conditions, il se forme sur la surface une couche complète d'adsorption que l'on peut détecter en utilisant du soufre radioactif (1). Le soufre utilisé pour ces expériences était du soufre marqué au ^{35}S émetteur de rayonnement β^- d'activité spécifique 1 mCi/mg. Pour éviter la contamination à l'air, les échantillons après traitement restaient sous une pression atmosphérique d'hydrogène dans le tube laboratoire, puis celui-ci était isolé à l'aide d'un robinet à vide et introduit par un sas dans une boîte à gants soumise à une circulation permanente d'argon U. Le transfert des échantillons dans la cellule électrolytique s'effectuait ainsi sous atmosphère inerte. Les solutions utilisées étaient préparées à partir de sulfate de cuivre très pur (« Merck ») et d'eau bidistillée, la concentration adoptée était 5.10^{-3} molaire et le pH ajusté à 2,5. Avant utilisation, les solutions étaient dégazées à l'argon U et la température de la cellule était maintenue constante à 25°C à l'aide d'un thermostat.

Les potentiels d'équilibre ont été déterminés par rapport à une électrode de référence au sulfate. Les tableaux I et II indiquent les résultats obtenus sur les différentes faces du cuivre, sur une face d'orientation quelconque et sur un polycristal. Les valeurs du potentiel d'équilibre $E_{éq}$

TABLEAU I.

Cuivre traité sous hydrogène pur.

Faces du cuivre...	(111).	(100).	(110).	(210).	Quelconque.	Poly-cristal.
$E_{éq}$	+0,299	+0,304	+0,300	+0,301	+0,300	+0,301
E_0	+0,374	+0,379	+0,375	+0,376	+0,375	+0,376

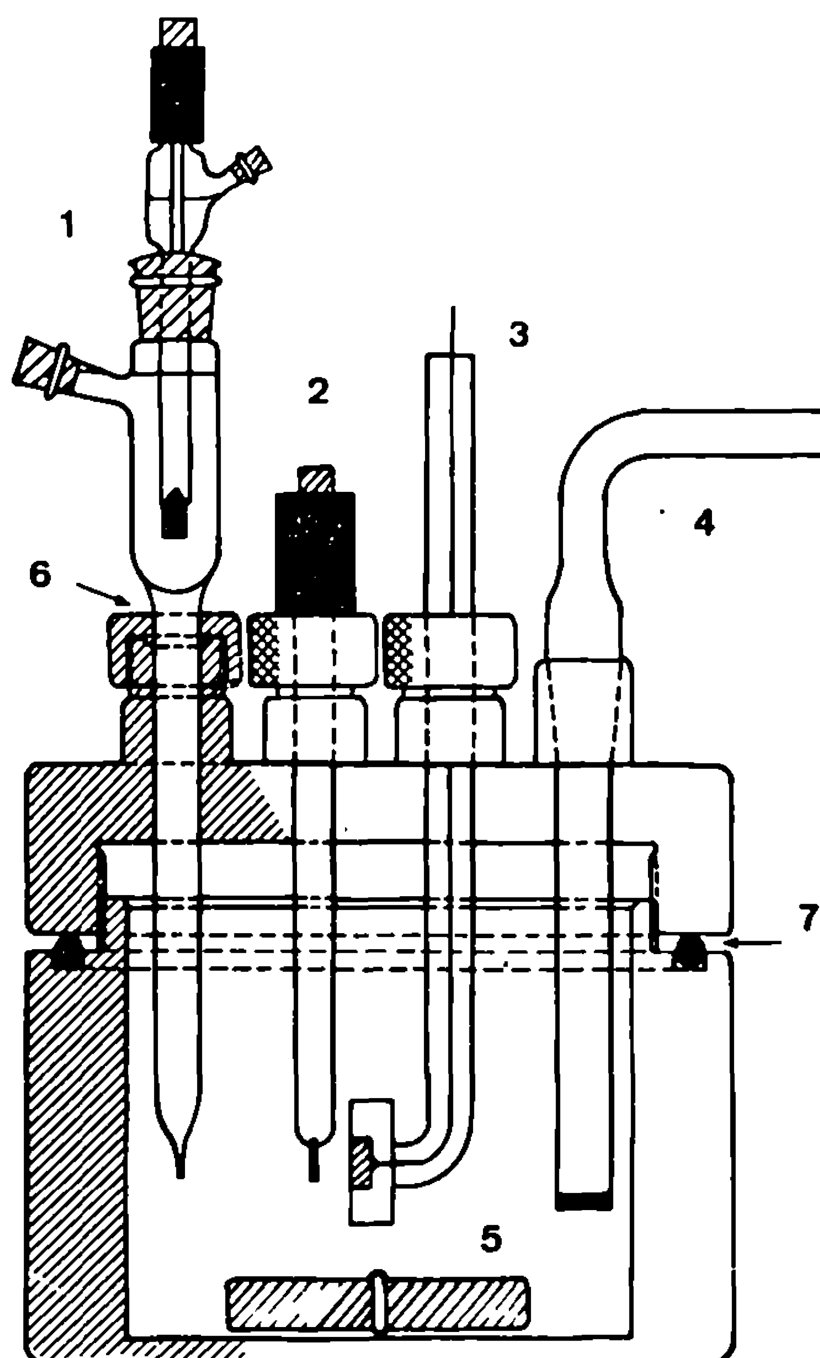


Fig. 1. — Schéma de la cellule électrolytique.
1, électrode de référence; 2, électrode auxiliaire; 3, échantillon;
4, barboteur pour le gaz; 5, barreau aimanté; 6 et 7, joints toriques.

et du potentiel standard E_0 sont exprimées en volts par rapport à l'électrode à hydrogène à 25°C.

Le potentiel d'équilibre du cuivre est peu sensible à l'orientation des cristaux. En effet, les écarts observés entre les potentiels des différentes faces sont faibles (5 mV). Ces écarts ne peuvent provenir de l'adsorption de l'hydrogène qui ne se fixe pas sur le cuivre [3]. Il est cependant difficile de savoir si ces différences sont significatives ou si elles sont simplement dues à une légère contamination du cuivre au contact de la solution. La valeur du potentiel standard E_0 (+ 0,37 V) est plus noble que celle donnée dans la littérature [4] (+ 0,34 V). Cette différence peut être attribuée à la très grande pureté du cuivre utilisé dans nos expériences.

TABLEAU II.

Cuivre-soufre adsorbé.

Faces du cuivre...	(111).	(100).	(110).	(210).	Quelconque.	Poly-cristal.
$E_{éq}$..........	+0,303	+0,303	+0,303	+0,303	+0,303	+0,303
E_0...........	+0,378	+0,378	+0,378	+0,378	+0,378	+0,378

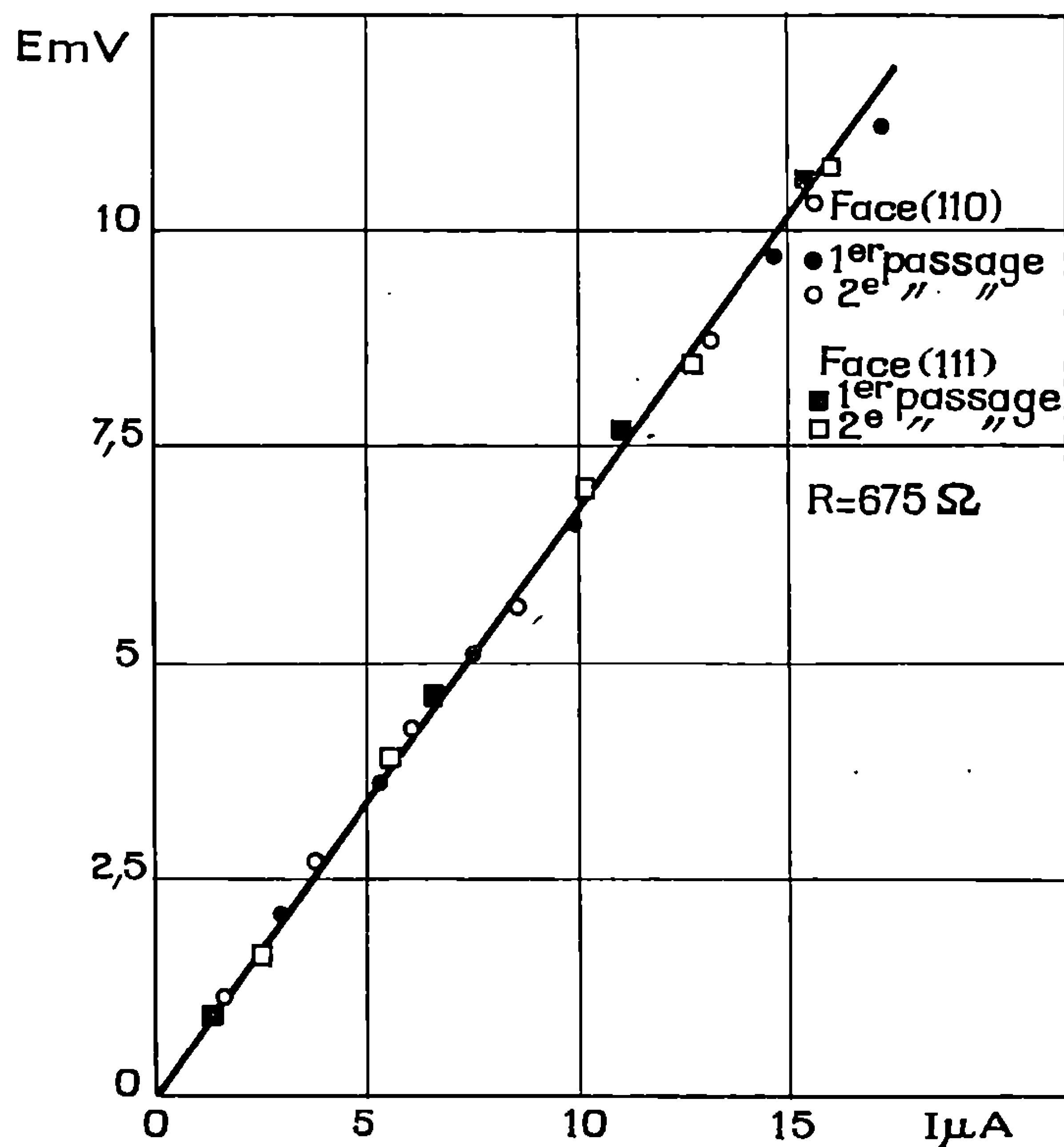


Fig. 2. — Courbe E = f(I) permettant d'obtenir la résistance de polarisation.

Les résultats obtenus sur le cuivre recouvert d'une monocouche de soufre montrent que la valeur du potentiel $E_{éq}$ (+ 0,303) n'est pas sensible à l'orientation cristalline du métal, ni à la présence des joints de grains. Il faut même noter sa remarquable reproductibilité. De plus, la présence de soufre chimisorbé ne modifie pratiquement pas la valeur du potentiel d'équilibre du cuivre.

Les mesures de la résistance de polarisation R_p effectuées en utilisant un montage potentiostatique sur les différentes électrodes de cuivre recouvertes de soufre chimisorbé (*fig.* 2) ont permis de montrer que celles-ci ont un comportement analogue à celui d'une électrode réversible et impolarisable du premier type. En effet, la résistance de polarisation a toujours une valeur constante (675 Ω) quelle que soit l'orientation du cristal d'une part, et quel que soit le nombre de mesures réalisées sur une même élec-

trode d'autre part. Par contre, des mesures analogues réalisées sur les électrodes de cuivre traitées sous hydrogène pur ont conduit à des résultats non reproductibles par suite de la polarisation de l'électrode de cuivre.

Il a été montré ([2]) récemment que la monocouche de soufre formée sur le cuivre est, en fait, un véritable composé bidimensionnel cuivre-soufre avec, comme hypothèse, que les ions présents dans la monocouche sont des ions Cu^+. Nous pouvons alors admettre que le passage du cuivre en solution s'effectue selon le processus suivant : 1° $Cu^+ \rightarrow Cu^{++} + e^-$ à l'interface monocouche-solution, et 2° $Cu \rightarrow Cu^+ + e^-$ à l'interface substrat-monocouche, la réaction globale étant alors : $Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e^-$.

Par la mesure de la radioactivité après attaque des échantillons, nous avons constaté que la quantité de soufre présente sur les électrodes était identique à celle initialement chimisorbée. La dissolution du cuivre ne s'accompagne donc d'aucune désorption de soufre.

Il est intéressant de noter que le soufre adsorbé sur les échantillons modifie le comportement électrochimique du cuivre dans les solutions utilisées, sa présence permettant d'obtenir des électrodes réversibles et impolarisables, comparables aux électrodes à amalgame de mercure.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

([1]) J. Oudar, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 91; *Métaux Corrosion Ind.*, 424, 1960, p. 397.

([2]) J. L. Domange et J. Oudar, *Surface Sci.*, 11, 1968, p. 124.

([3]) Gert Ehrlich, *Molecular Processus in adsorption on metals* (*Transactions of the Eighth Vacuum Symposium and second International Congress*, Pergamon Press, Oxford, London, New-York, Paris, 1962).

([4]) *Constantes sélectionnées, potentiels d'oxydo-réduction* par G. Charlot, éditeur, Pergamon Press, Paris, London, New-York, Los Angeles, 1958.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
Laboratoire de Chimie appliquée,
Laboratoire de Génie chimique,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Précipitation de la phase* γ' *de type* Ni_3X *dans un alliage écroui.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Mazaud** et **Antonin Vial**, transmise par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié par examen de lames minces en transmission la précipitation de la phase γ' dans un alliage écroui. Dans le même alliage, la même phase γ' précipite simultanément sous deux formes différentes : dans la matrice restaurée on observe la précipitation continue de particules sphériques; dans les cellules en cours de recristallisation, γ' précipite sous forme de bâtonnets et cette réaction s'apparente à une réaction de précipitation discontinue. L'interprétation de ces observations est donnée à partir des mécanismes de germination et croissance.

La précipitation de la phase γ' de formule B_3A et de structure cubique à faces centrées est un moyen efficace de durcissement des alliages de nickel. Les phases les plus couramment rencontrées sont Ni_3Ti, Ni_3Al, Ni_3AlTi, Ni_3Nb. Ces phases ont fait l'objet de nombreuses études par microscopie électronique [1]. La précipitation de la phase γ' est généralement observée sous forme d'une fine dispersion de particules cohérentes ordonnées obtenues par germination homogène dans la matrice. La forme des précipités varie selon l'alliage dans lequel ils sont observés : ils sont sphériques dans un alliage Fe-25 % Ni-15 % Cr-3,5 % Ti [2] et ont la forme de cubes dans un alliage Ni-20 % Cr-6,1 % Ti [3]. La forme des précipités peut d'ailleurs évoluer en cours de croissance.

Nous avons étudié par examen de lames minces en transmission la précipitation dans un alliage de composition chimique moyenne (pourcentages en poids) :

Fe.	Ni.	Cr.	Ti.	Al.
Compl^t	42,85	5,1	2,1	0,9

Les échantillons constitués par des cylindres de 10 mm de diamètre ont subi un écrouissage à froid de 30 %. Le traitement de précipitation est effectué sous vide pendant une durée de 3 h à une température s'échelonnant de 500 à 800°C. La vitesse de chauffage est de 100°C/mn et la vitesse de refroidissement 200°C/mn.

A partir de 600°C, la microdiffraction des électrons permet de déceler la précipitation de la phase γ' dans la matrice même lorsque cette phase n'est pas observable sur les micrographies en fond clair à fort grandissement : la phase γ' étant cohérente ordonnée, les taches de surstructure apparaissent à mi-distance des taches de la matrice.

A partir de 500°C apparaît également une réaction de type cellulaire qui démarre aux joints de grains, aux joints de macles et au voisinage des inclusions (*fig.* 1). A l'intérieur des cellules apparaît un contraste en

« peau de tigre » qui peut être associé à une précipitation. A l'extérieur des cellules, la structure de la matrice est une structure de restauration. L'orientation d'une cellule est différente de celle de la matrice qui l'entoure.

A partir de 650°C la précipitation à l'intérieur des cellules a pu être identifiée par microdiffraction des électrons et micrographie en fond noir à celle d'une phase cohérente ordonnée de structure cubique à faces centrées de paramètre très voisin de celui de la matrice, c'est-à-dire la phase γ' (*fig.* 2). A l'extérieur des cellules est également décelée par microdiffraction des électrons la précipitation de la même phase γ' bien que celle-ci n'apparaisse toujours pas sur les micrographies en fond clair.

Après traitement de 3 h à 800°C peut être observée sur micrographies en fond clair, d'une part la précipitation de γ' sous forme de sphères dans la matrice restaurée, d'autre part la précipitation de γ' sous forme de bâtonnets à l'intérieur des cellules (*fig.* 3). Ainsi dans le même alliage, après un même traitement thermique, la même phase cohérente ordonnée γ' se présente sous deux formes différentes à l'intérieur et à l'extérieur des cellules.

L'interprétation que nous proposons de ces observations est la suivante :

— Dans la matrice restaurée, la germination de la phase γ' est homogène. Sa croissance a lieu par diffusion en volume : les précipités ont la forme de sphères.

— Dans les cellules, la matrice est recristallisée : la différence de densité de dislocations entre matrice restaurée et matrice recristallisée apparaît nettement sur la micrographie de la figure 2. Le front qui limite les cellules avance au cours du traitement de précipitation au fur et à mesure que se produit la réaction de recristallisation. L'interface matrice recristallisée-matrice restaurée, devient un site préférentiel de germination des précipités γ'. Leur croissance se fait non plus par diffusion en volume mais par diffusion le long de l'interface. Les précipités croissent sous forme de bâtonnets dont l'orientation est sensiblement perpendiculaire à l'interface limitant la cellule (*fig.* 2), c'est-à-dire parallèle à la direction d'avancement du front. Au fur et à mesure que l'interface avance il fournit de nouveaux sites de germination et le processus de germination et croissance se répète.

Explication de la Planche.

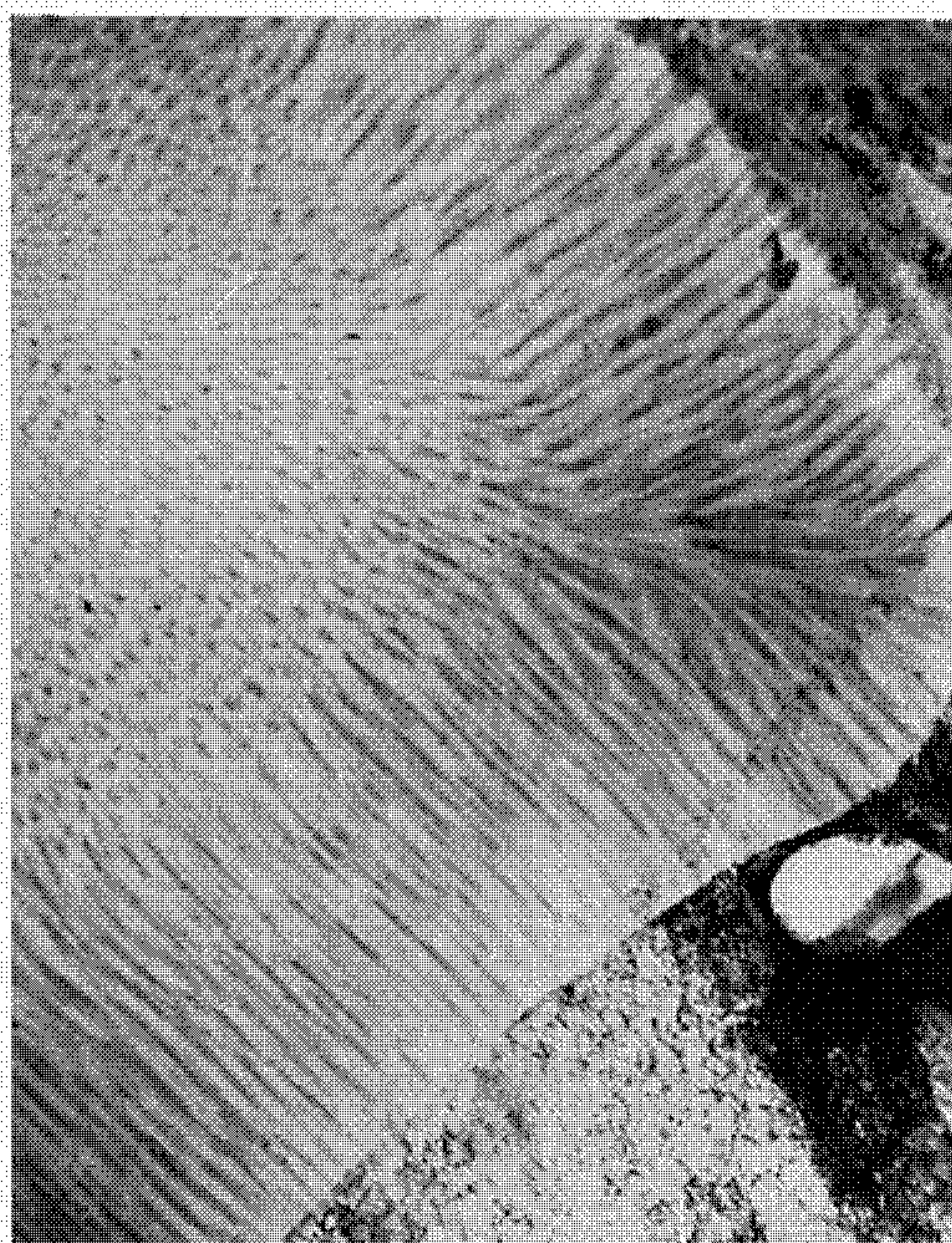
Fig. 1. — Réaction de type cellulaire à partir d'un joint de grain après maintien de 3 h à 500°C (G × 30 000.)

Fig. 2. — Précipitation de la phase γ' à l'intérieur d'une cellule après maintien de 3 h à 650°C. (G × 30 000.)

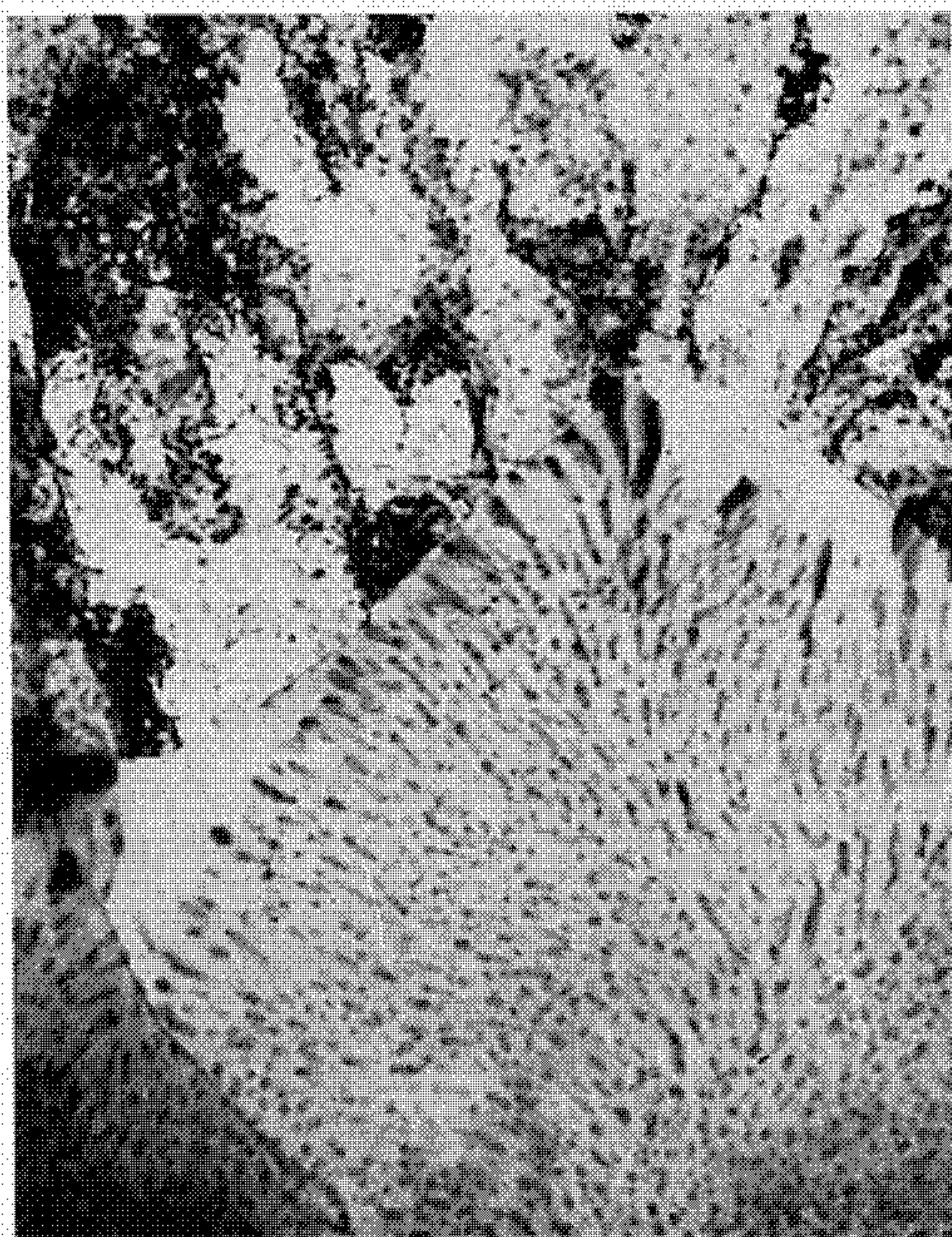
Fig. 3. — Précipitation de γ' dans la matrice restaurée et dans une cellule de recristallisation après maintien de 3 h à 800°C. (G × 30 000.)



1



2



3

La précipitation dans la matrice restaurée est une réaction de précipitation continue (*fig.* 3) analogue à celle qui a lieu dans une matrice parfaitement recristallisée.

La précipitation dans les cellules en cours de recristallisation s'apparente à une réaction de précipitation discontinue. La même phase est cependant présente de part et d'autre du front et la « force motrice » est essentiellement due à la variation d'énergie résiduelle de déformation.

Ce travail fait partie d'une étude sous contrat du C. N. E. T.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) A. Kelly et R. B. Nicholson, *Precipitation Hardening*, Pergamon Press, 1963.

(2) M. J. Blackburn, *Ph. D. Thesis*, Cambridge University, 1962.

(3) H. F. Merrick et R. B. Nicholson, *Proceedings of the Fifth International Congress for Electron Microscopy*, 1, K 8, Academic Press, 1962.

(*Laboratoire de Métallurgie Alcatel*,
B. P. n° 4,
38-*Veurey-Voroize, Isère.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation du méthacrylate de méthyle amorcée par le chlorure de tertio-butyle-magnésium.* Note (*) de MM. **Pham-Quang-Tho**, **Jacques Mordini** et **Alain Guyot**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire des polyméthacrylates de méthyle obtenus dans le tétrahydrofuranne en présence de chacun des quatre chlorures de butyle-magnésium met en évidence la possibilité spécifique de l'isomère tertio-butylique de conduire, soit à une polymérisation de type radicalaire, soit à une polymérisation stéréospécifique isotactique.

Dans une Note précédente [1], l'étude par résonance paramagnétique électronique des polymères réticulés du diméthacrylate d'éthylène glycol obtenus en présence de chacun des quatre isomères du chlorure de butyl-magnésium (BuMgCl) dans le tétrahydrofuranne (THF), avait montré que la polymérisation pouvait relever, au moins partiellement, d'un mécanisme radicalaire dans le seul cas de l'isomère tertio-butylique (*t*-BuMgCl). Cette propriété spécifique du *t*-BuMgCl a permis d'expliquer les résultats obtenus dans le cas de la polymérisation du chlorure de vinyle [2].

La présente Note décrit une étude analogue de la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MAM). Dans ce cas, en effet, l'analyse des spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) des protons α-méthyles du polymère (PMAM) permet, grâce à la résolution des triades isotactiques (8,67 τ), hétérotactiques (8,80 τ) et syndiotactiques (8,91 τ) d'obtenir des renseignements quantitatifs sur la participation de différents mécanismes de la polymérisation [[3], [4]].

TABLEAU.

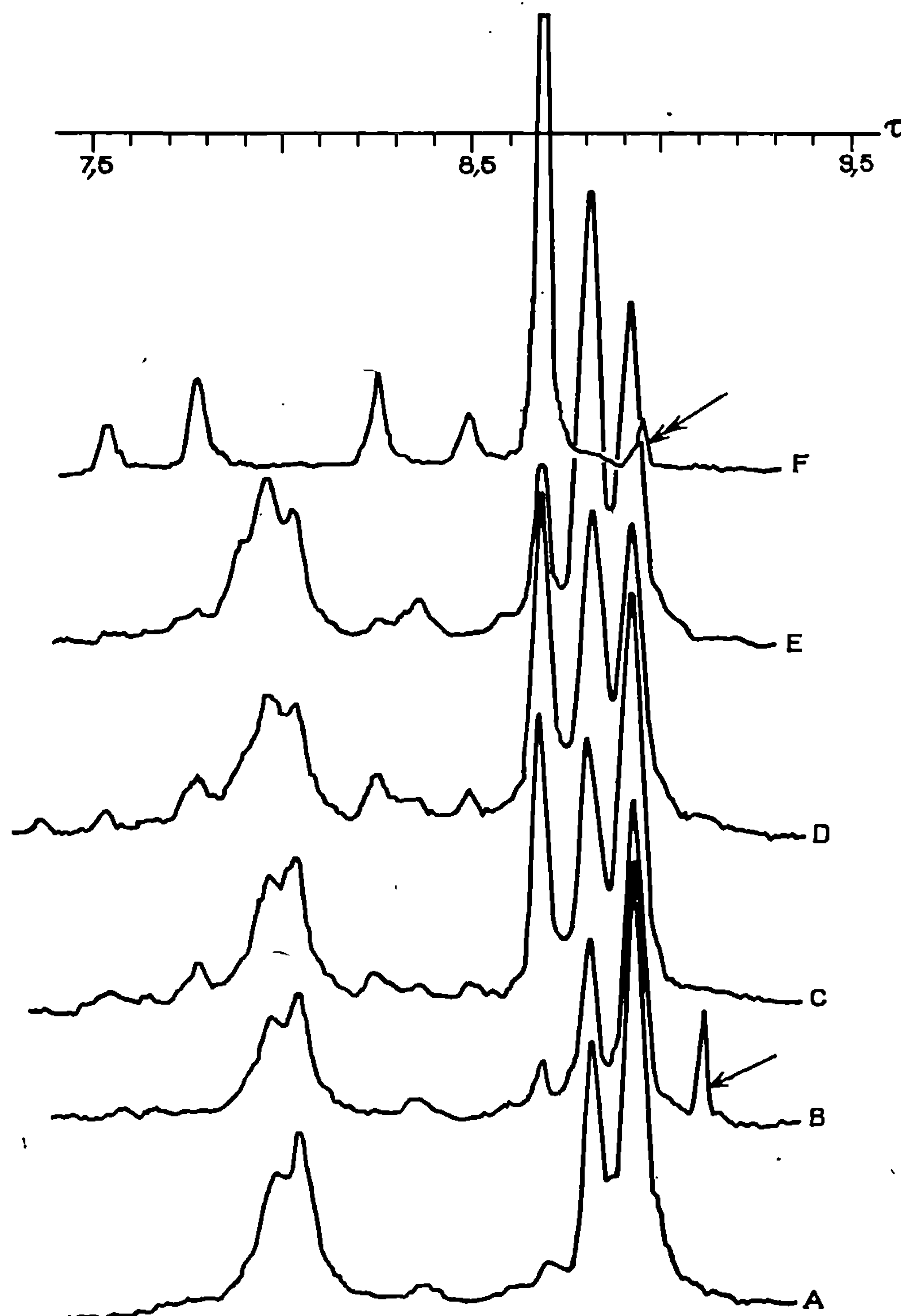
Stéréorégularité des polymères.

Amorçeur.	T (°C).	Dilution.	Triades iso-tactiques.	Triades hétéro-tactiques.	Triades syndio-tactiques.	Taux de persistance.	Figure.
POB........	+60	Non	0,03	0,31	0,66	1	1 A
t-BuMgCl....	—40	»	0,06	0,33	0,61	1,07	1 B
s-BuMgCl....	—40	»	0,24	0,28	0,48	1,68	1 C
i-BuMgCl....	—40	»	0,28	0,37	0,35	1,35	1 D
n-BuMgCl....	—40	»	0,14	0,47	0,39	1,0	1 E
t-BuMgCl....	—70	»	0,58	0,10	0,32	4,65	–
n-BuMgCl....	—70	»	0,22	0,31	0,47	1,52	–
t-BuMgCl (*)...	—40	Oui	1,00	0,00	0,00	–	1 F

(*) Le même résultat est obtenu à — 70°C avec dilution.

Une première série d'expériences a été effectuée en introduisant à l'aide d'une seringue hypodermique une solution environ 0,6 N du magnésien dans

le THF, dans le MAM pur placé dans un tube de verre sous atmosphère inerte, fermé par une membrane de caoutchouc et plongé dans un bain thermorégularisé à — 40°C. Dans les quatre cas, on note un fort échauffement du milieu réactionnel (dû à la réaction de réduction par le magnésien du



Spectre RMN des protons α-méthyles et β-méthylènes des polyméthacrylates de méthyle obtenus en présence de différents amorceurs.

(A) Peroxyde de benzoyle à 60°C; (B) *t*-BuMgCl à —40°C, en masse; (C) *s*-BuMgCl à —40°C, en masse; (D) *t*-BuMgCl à —40°C, en masse; (E) *n*-BuMgCl à —40°C, en masse; (F) *t*-BuMgCl à —40°C, en solution diluée.

(↓) satellite ^{13}C provenant de la référence; (↓) groupe *t*-Bu.

groupe carbonyle de MAM, ainsi qu'à la polymérisation) qui se prend en masse en quelques minutes. Les résultats de l'analyse RMN, effectuée à 140°C, avec un appareil « Varian » DA-60-IL,s ur des solutions à 10 %

dans l'orthodichlorobenzène en présence d'hexaméthyldisiloxanne utilisé comme référence interne ($\tau = 9{,}91$), sont consignés dans le tableau.

La distribution des triades tactiques du polymère radicalaire est décrite par la statistique de Bernouilli, avec une probabilité de placement isotactique bien connue, égale à 0,20 environ ([3]). Ici nous avons trouvé 0,19. Une distribution très voisine est obtenue lorsque l'amorceur est *t*-BuMgCl. Il en résulte qu'apparemment, dans ce cas-là, la polymérisation est amorcée principalement par les radicaux tertio-butyle qui, formés par la dissociation homolytique thermique du magnésien, sont inclus dans la chaîne du polymère (*fig.* 1 B, singlet à 9,1 τ). Toutefois, la participation d'un autre mécanisme est certaine, du fait de la proportion un peu plus forte des triades isotactiques alors que, pour un mécanisme uniquement radicalaire, l'abaissement de la température aurait dû favoriser les placements syndiotactiques tout en augmentant légèrement le taux de persistance ([4]). La dissociation en radicaux est beaucoup moins probable dans le cas des autres isomères, puisque l'on n'observait pas de radicaux libres piégés lors de la polymérisation du diméthacrylate d'éthylène glycol ([1]). Cependant la dissociation existe, mise en évidence par les études des spectres RMN sur des magnésiens analogues et relatives à l'échange des groupes alcoyle, toujours rapide à température ordinaire et accompagné d'une inversion de configuration ([5]). Les isomères du *t*-BuMgCl conduisent tous à une plus forte proportion de triades isotactiques, et à une valeur assez élevée du taux de persistance, sauf dans le cas du *n*-BuMgCl (tableau).

La dissociation thermique du *t*-BuMgCl est beaucoup moins importante si la réaction est effectuée sur MAM maintenu initialement à — 70°C. Dans ce cas, le polymère comporte une très forte proportion de triades isotactiques et le taux de persistance est très élevé (tableau) : vraisemblablement la polymérisation relève de plusieurs mécanismes simultanés. Les résultats vont dans le même sens dans le cas du *n*-BuMgCl, bien que l'effet soit moins net (tableau).

Il semble possible d'éviter totalement la polymérisation amorcée par une espèce dissociée lorsque le milieu réactionnel est fortement dilué par le THF (solution à 5 % de MAM, à — 40 ou — 70°C), de sorte que l'on n'observe pas d'élévation de température. En effet (*fig.* 1 F), on obtient alors un PMAM stéréorégulier 100 % isotactique. Il nous paraît probable que la polymérisation relève alors d'un mécanisme ionique, amorcée par une espèce peu dissociée (paire d'ions de contact), comme dans le cas du *n*-butyl-lithium en milieu apolaire; ce même amorceur, conduit en milieu polaire, à un PMAM riche en triades syndiotactiques (type radicalaire) ([6]), car les espèces actives sont alors des paires d'ions séparés.

Ces expériences mettent en lumière le comportement très particulier du *t*-BuMgCl en tant qu'amorceur de la polymérisation du MAM, mais des

travaux complémentaires sont nécessaires pour distinguer et déterminer l'activité et la stéréospécificité des diverses espèces susceptibles d'intervenir.

(*) Séance du 28 octobre 1970.

(1) A. Guyot, J. Mordini et R. Spitz, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 483.

(2) A. Guyot et J. Mordini, 7e *Microsymposium I. U. P. A. C. sur les Macromolécules*, Prague, 1970, communication no B 2 (à paraître dans *J. Polymer Sci.*, Part C).

(3) F. A. Bovey et G. V. D. Tiers, *Advances in Polymer Sci.*, 3, 1962, p. 139.

(4) M. Reinmoller et T. G. Fox, *Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints*, 7, 1966, p. 999.

(5) G. M. Whitesides et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4878.

(6) Von D. Braun, M. Herner, U. Johnsen et Q. Kern, *Makromol. Chem.*, 51, 1962, p. 15.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
C.N.R.S.
39, *boul. du Onze Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire du dichloro-*1.8 *méthyl-*10 *anthracène.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Desvergne, Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

En solution, le dichloro-1.8 méthyl-9 anthracène (I) se photodimérise moins vite que son isomère (II), le dichloro-1.8 méthyl-10 anthracène [1]. On observe le comportement inverse à l'état solide. Pour savoir si cette différence de comportement n'est pas d'origine topochimique [[2], [3]],

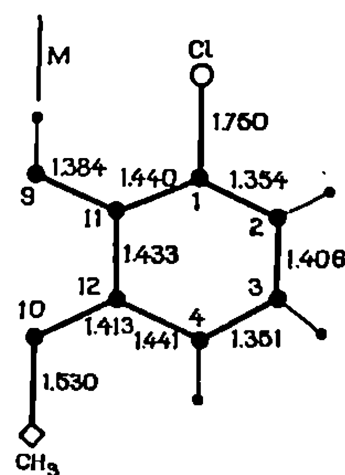


Fig. 1. — Liaisons interatomiques.

c'est-à-dire dépendante de l'arrangement des molécules dans le cristal, nous avons entrepris d'établir la structure cristalline du composé (II), celle du composé (I) étant déjà connue [4].

Tableau.

	x.	*y*.	*z*.	B_i (Å²).	β_{11}.	β_{22}.	β_{33}.	β_{23}.	β_{13}.	$\beta_{12} . 10^5$.
C(1).....	0,4496	0,1193	0,1653	2,83	324	196	4330	— 47	399	— 16
C(2).....	0,4085	0,0572	0,1077	3,49	456	219	5246	—141	938	— 32
C(3).....	0,3262	0,0578	—0,0505	3,69	489	248	5842	—448	549	—226
C(4).....	0,2870	0,1186	—0,1434	3,48	356	284	5299	—613	452	—173
C(9).....	0,4528	0,2500	0,1496	2,67	271	236	4157	—449	—143	128
C(10)....	0,2865	0,2500	—0,1620	2,72	243	295	2751	— 35	405	65
C(11)....	0,4119	0,1865	0,0806	2,40	289	197	2995	— 90	416	21
C(12)....	0,3276	0,1857	—0,0769	2,72	300	240	2814	— 60	716	— 64
Me......	0,1970	0,2500	—0,3347	3,98	283	458	6905	—600	—613	— 82
Cl.......	0,5537	0,1176	0,3479	3,52	418	213	6279	321	—443	81
H(1)....	0,437	0,012	0,173	4	–	–	–	–	–	–
H(2)....	0,297	0,012	—0,095	4	–	–	–	–	–	–
H(3)....	0,230	0,118	—0,250	4	–	–	–	–	–	–
H(4)....	0,512	0,250	0,278	4	–	–	–	–	–	–

Le dichloro-1.8 méthyl-10 anthracène a été cristallisé en prismes jaunes de symétrie orthorhombique à partir d'une solution d'éthanol et de benzène.

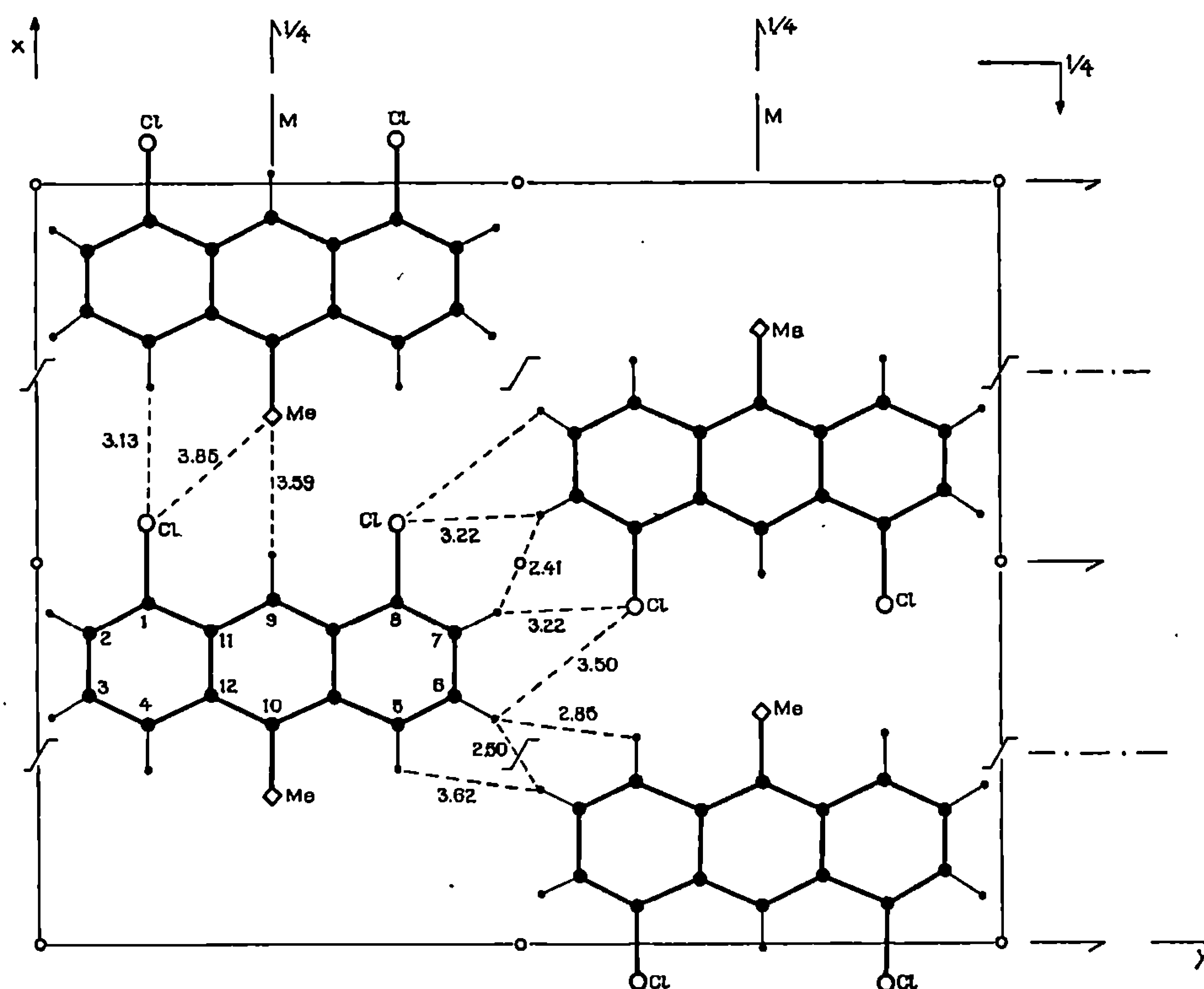


Fig. 2. — Projection (001) de la structure.

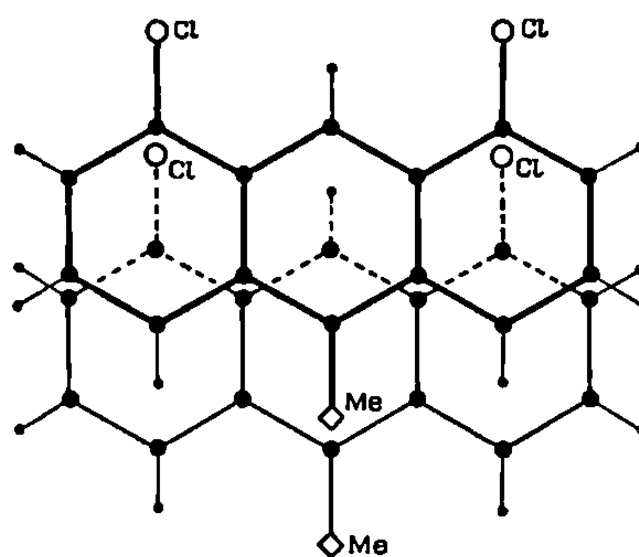


Fig. 3. — Superpositions moléculaires.

Les caractères de la maille cristalline, déterminés par diffraction des rayons X dans une chambre de Weissenberg, sont :

$$a = 15,260 \pm 0,004\ \text{Å}, \qquad b = 18,969 \pm 0,003, \qquad c = 4,000 \pm 0,002.$$

Groupe de symétrie : P *nma*; nombre de molécules dans la maille : 4 indiquant que chaque molécule est symétrique par rapport au plan de symétrie présent dans la maille; densité calculée : 1,50 g.cm^{-3}.

Les intensités des taches intégrées de diffraction ont été mesurées sur des films de Weissenberg à l'aide d'un microdensitomètre du type Nonius.

Les paramètres de position des atomes de chlore et de carbone ont été déduits de la fonction de Patterson de la structure. Ils ont été précisés, ainsi que les coefficients d'agitation thermique par méthode de moindres carrés sur ordinateur « I. B. M. » 360. Les atomes d'hydrogène ont pu être placés, sauf ceux du groupement méthyle (tableau).

Le facteur final de reliabilité correspondant à ces paramètres est 0,069.

Du point de vue de la conformation, le noyau anthracénique est plan; des deux substituants, seul l'atome de chlore s'écarte légèrement du plan carboné (0,06 Å). Les longueurs des liaisons des cycles ne se distinguent pas notablement de celles de l'anthracène non substituée; seules C (1)-C (2) et C (3)-C (4) ont un caractère double plus accusé (*fig.* 1).

Du point de vue de l'organisation cristalline (*fig.* 2 et 3) les molécules sont superposées à 3,60 Å, distance favorable à la dimérisation [2]. Mais l'arrangement particulier de ces molécules, homologues par translation, ne peut pas rendre compte de la formation d'un photodimère de structure *trans*; celui-ci ne peut donc être réalisé qu'accidentellement aux zones où les molécules se recouvrent différemment, c'est-à-dire aux zones de défauts. Une étude plus complète du mécanisme sera publiée dans une Note ultérieure.

(*) Séance du 19 octobre 1970.

([1]) H. Bouas-Laurent et C. Leibovici, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1847.
([2]) M. O. Cohen, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 9, 1969, p. 287.
([3]) H. Bouas-Laurent, R. Lapouyade et J. G. Faugere, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 506.
([4]) R. J. Dellaga, B. R. Penfold et W. T. Robinson, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 1589

(*Laboratoire de Cristallographie
et de Physique cristalline
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence,
351, cours de la Libération
33-Talence, Gironde.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Paramètres des mailles cristallines*



$8\{ZrO.2[(1-x)Cl.xNO_3].yH_2O\}$.

Note (*) de M. André Schriver, présentée par M. Jean Wyart.

Il a été montré dans un travail précédent (¹) que, par cristallisation de solutions chloronitriques de zirconium dans lesquelles le rapport Cl^-/NO_3^- varie, on obtient différents précipités répondant en général à la formule brute $8\{ZrO.2[(1-x)Cl.xNO_3].yH_2O\}$. Le rapport $(1-x)/x$ varie et peut prendre des valeurs simples pour certains composés.

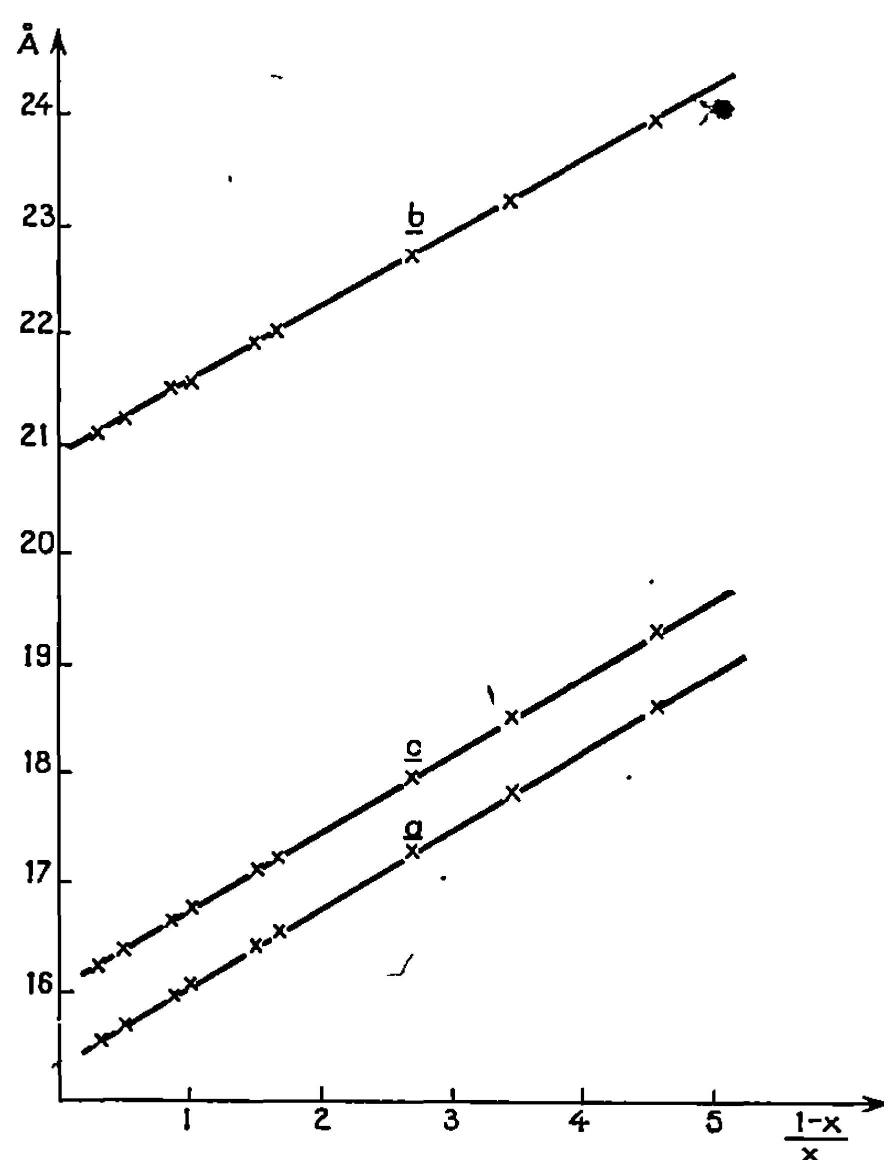


Fig. 1.

Nous nous sommes proposé une étude diffractométrique par rayons X des composés obtenus afin de déterminer pour les différentes phases solides, les valeurs des paramètres des mailles cristallines.

Résultats. — A l'examen des diagrammes de poudre obtenus en utilisant le rayonnement K_α du cuivre, on note qu'un certain nombre de raies se déplacent, en conservant leur intensité, du diagramme d'un composé à celui d'un autre de composition chimique différente. Les clichés

sont voilés par une diffusion continue. Ceci peut être dû à la présence d'une phase strictement amorphe et abondante ou à la présence d'eau libre.

Pour indicer les diagrammes, nous avons appliqué la méthode de H. M. Haendler et W. A. Cooney ([2]) adaptée à l'ordinateur « I. B. M. » 1130 dont nous disposions. Le nombre de solutions obtenues par le calcul est assez grand. A l'aide d'un programme de calcul automatique, nous avons appliqué

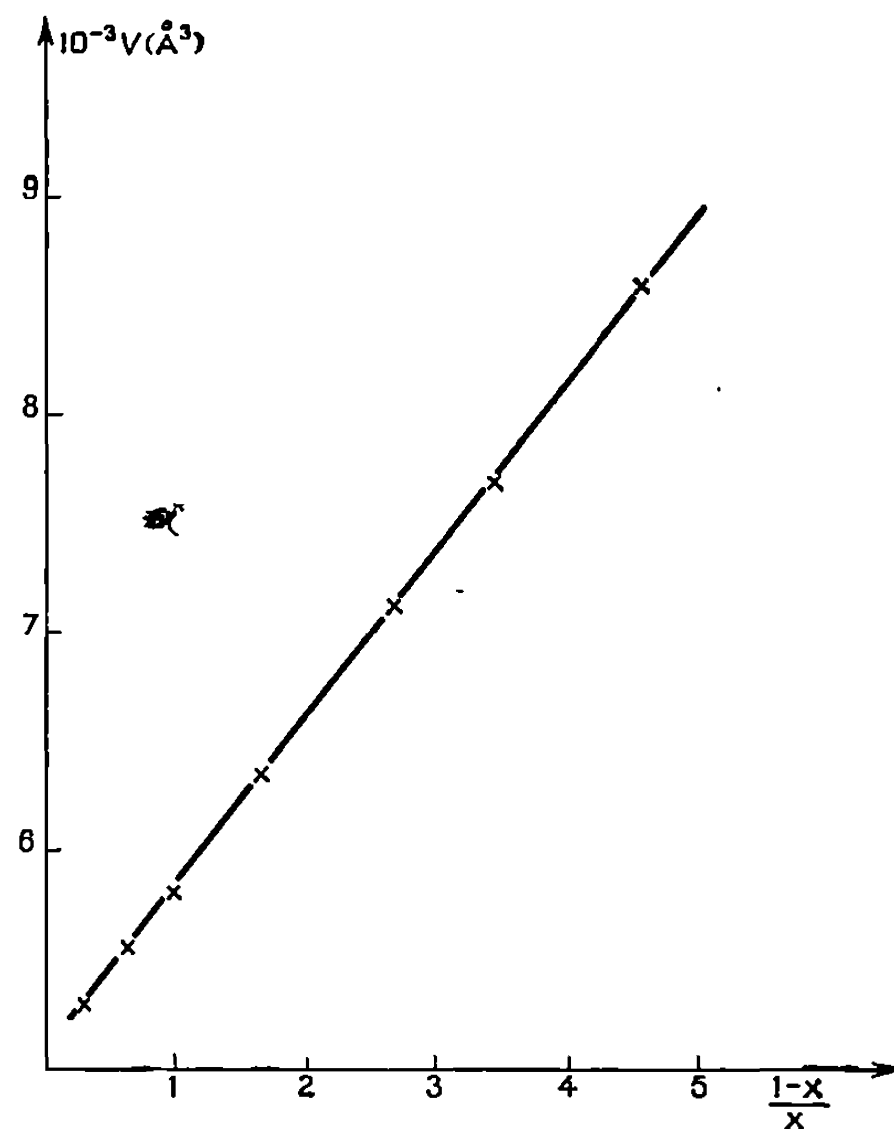


Fig. 2.

aux résultats précédents la méthode de réduction de maille de Delaunay ([3]).

L'oxychlorure de zirconium a une structure cristalline connue : il appartient au système quadratique. On ne connaît pas les paramètres de la maille cristalline du nitrate de zirconyle; ils ont été déterminés après préparation au laboratoire. Soit

a.	*b*.	*c*.
8,44 Å	12,85 Å	9,85 Å

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}.$$

Nous n'avons pas observé d'extinction des raies du cliché.

Nous avons donc étudié tous les produits de cristallisation répondant à la formule générale $8\{ZrO.2[(1-x)\,Cl.xNO_3].yH_2O\}$, correspondant au contenu d'une maille, même si les rapports $(1-x)/x$ ne sont pas simples.

Nous obtenons alors pour x variant entre 0,18 et 0,81, et y entre 2 et 1, les résultats suivants :

x.	*y*.	*a*.	*b*.	*c*.
0,18	2	18,60	23,95	19,30
0,225	2	17,80	23,20	18,50
0,28	2	17,30	22,70	17,95
0,375	2	16,60	22,10	17,30
0,50	1,5	16,03	21,64	16,70
0,625	1	15,80	21,38	16,50
0,69	1	15,70	21,30	16,40
0,81	1	15,50	21,10	16,20

$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}0$.

Les différents cristaux obtenus, placés entre nicols croisés présentent une extinction droite, ce qui confirme l'appartenance de ces solides au système orthorhombique.

Il nous a semblé intéressant de porter graphiquement en fonction des rapports Cl^-/NO_3^- la variation des paramètres des mailles cristallines (*fig.* 1). Nous constatons pour tous les composés une variation linéaire croissante des paramètres en fonction de $(1-x)/x$. La variation reste linéaire si l'on compare non pas les paramètres cristallins mais les volumes de maille en fonction de $(1-x)/x$ (*fig.* 2).

Pour tous les composés étudiés, c'est b qui présente la plus grande variation en fonction de la composition.

Les résultats obtenus laissent supposer l'existence de solutions solides.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) H. NEDJATE, *Thèse*, C. N. R. S., A. O. 3776, 1970.
(2) H. M. HAENDLER et W. A. COONEY, *Acta Cryslall.*, 16, 1963, p. 1243.
(3) DELAUNAY, *Z. Krist.*, 84, 1933, p. 132.

(*Laboratoire de Chimie XII,*
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier,*
75-*Paris*, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *La structure cristalline du chromate de fer et de sodium dihydraté, nouveau type de la série* $M^{I}M^{III}(XO_4)_2, nH_2O$. Note (*) de MM. **Antoine Hardy** et **Pierre Gravereau**, présentée par M. Jacques Pomey.

$NaFe(CrO_4)_2, 2H_2O$ appartient au groupe d'espace D^6_{2h}, C 2/c, avec $a = 14{,}247$ Å, $b = 5{,}425$ Å, $c = 10{,}689$ Å et $\beta = 109°{,}30$ et Z = 4. La structure, déterminée par la méthode de l'atome lourd, a été affinée tridimensionnellement par un algorithme à simplexe conduisant à R = 0,079; elle est constituée de chaînes $n[Fe(CrO_4)_2(H_2O)_2]^-$ suivant la direction [010] reliées entre elles par les sodiums.

La détermination de la structure cristalline du composé $NaFe(CrO_4)_2$, $2H_2O$ s'inscrit dans le cadre plus large d'une investigation systématique des composés $M^{I}Fe(CrO_4)_2, nH_2O$ entreprise par A. Bonnin, A. Hardy et A. Lecerf (1) où M^I est un cation monovalent (Na^+, K^+, NH_4^+, Tl^+), n le degré d'hydratation; des composés anhydres, monohydratés et dihydratés on été préparés [(1), (2), (3)]. Il n'a pas été mis en évidence de composés de degrés d'hydratation plus élevé. A notre connaissance aucune étude cristallographique des composés $M^{I}M^{III}(XO_4)_2, 2H_2O$ n'a été effectuée.

Le chromate de fer et de sodium dihydraté est un composé rouge translucide qui cristallise dans le système monoclinique. Les monocristaux s'inscrivent dans un parallélépipède droit de faces parallèles aux plans {100} et {001}. Aucun clivage particulier n'est observé. Les valeurs des paramètres de la maille, affinées au moyen du programme SPSRM 379 (4), sont :

$$a = 14{,}247 \pm 0{,}002 \text{ Å},$$
$$b = 5{,}425 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$
$$c = 10{,}689 \pm 0{,}002 \text{ Å},$$
$$\beta = 109{,}30° \pm 0{,}01°,$$

la densité expérimentale, $d_{exp} = 2{,}97$, entraîne quatre groupements formulaires par maille (Z = 4); la densité calculée dans ces conditions est $d_x = 2{,}96$.

Les règles d'existence des raies de diffraction, $h + k = 2n(hkl)$ et $l = 2n(h0l)$, sont caractéristiques des groupes spatiaux $C2/e$ et Cc. Le groupe spatial $C2/c$ a été retenu, mais il faut remarquer l'existence de rangées de taches très faibles laissant prévoir une symétrie voisine de celle du groupe spatial $C2/m$.

Les intensités des réflexions (hkl) ont été recueillies par voie photographique sur des rétigrammes de Rimsky réalisés par la méthode dite « à cône constant », avec intégration. Des valeurs relatives des intensités ont été obtenues à l'aide d'une échelle étalon. Sur 1056 taches indépendantes possibles, 327 taches ont été dépouillées (cet écart s'explique par l'existence de rangées de taches très faibles signalées plus haut). Seule

la correction du facteur de Lorentz-polarisation a été effectuée, car la dimension du cristal, le rayonnement utilisé (Mo K_α) et l'intensité relative des taches permettaient de négliger les corrections d'absorption et d'extinction secondaire.

Les facteurs de diffusion utilisés pour les ions Na^+ et Fe^{3+} sont ceux calculés par D. T. Cromer et J. T. Waber [5]. Ceux de l'ion Cr^{6+} ont été obtenus par extrapolation à partir des valeurs indiquées pour les ions isoélectroniques. Pour l'ion O^{2-} nous avons utilisé les valeurs calculées par Masayasu Tokonami [6]. Les corrections de dispersion anomale ont été effectuées.

Pour la recherche de la structure, nous avons essentiellement utilisé la méthode dite des « atomes lourds ». Les diverses transformées de Fourier ont été effectuées au moyen d'un photosommateur de von Eller. Nous avons ainsi obtenu une hypothèse cristallochimiquement acceptable donnant pour les 327 taches observées un coefficient de « reliabilité » R classique $\left(\sum \left| KF_0 - |F_c| \right| / \sum KF_0\right)$ égal à 23 %.

Dans le stade de l'affinement nous avons mis à profit les conclusions d'une étude plus générale de M. Tournarie [7] sur les évaluations optimales des inconnues d'un système statistique non linéaire; nous en avons fait la mise au point pour les calculs cristallographiques [8]. La méthode de minimisation utilisée est une méthode de simplexe adaptée par Bibian [9]. Avec les 327 taches indépendantes observées l'affinement se stabilise pour

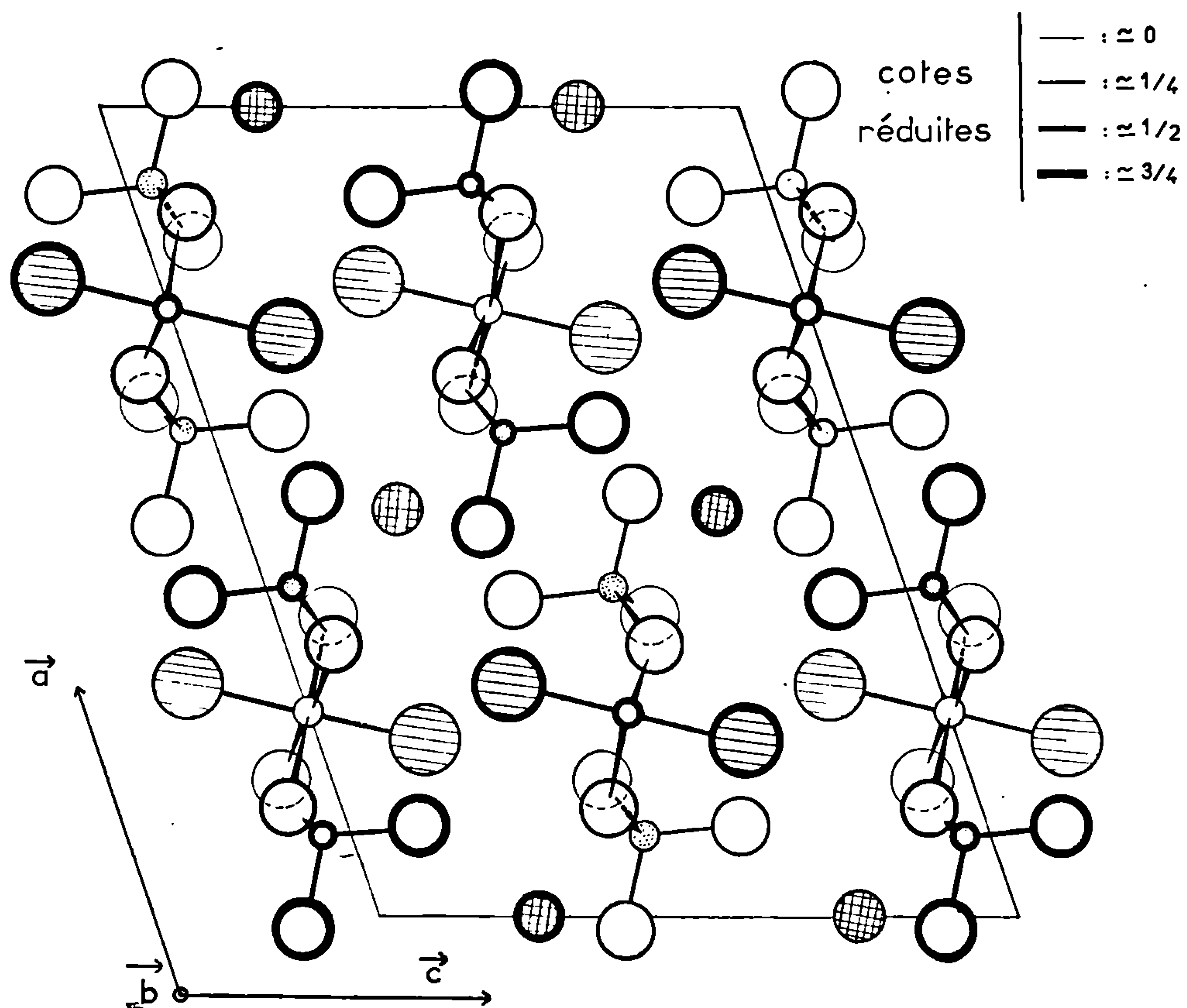
$$R = 0,079.$$

D'autre part, nous avons calculé, avec le schéma proposé, les intensités des 729 taches indépendantes possibles mais non observées : 26 valeurs seulement sont du même ordre de grandeur que l'intensité minimale dépouillée, les autres valeurs sont inférieures.

Dans le talbeau ci-dessous nous indiquons les paramètres atomiques obtenus et leurs écarts types. La figure A représente une vue schématique de la structure selon l'axe $\vec{a}$. Chaque atome de fer est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par 4 atomes d'oxygène et 2 molécules d'eau; les angles $\widehat{O-Fe-H_2O}$ s'écartent de 3 et 4° de l'angle droit

TABLEAU

	x.	$10^4\sigma_x$.	y.	$10^4\sigma_y$.	z.	$10^4\sigma_z$.	B ($Å^2$).	$10^2\sigma_B$ ($Å^2$).
Fe (4 c)...	0,2500	–	0,2500	–	0,0000	–	1,49	7
Cr (8 f)...	0,4040	2	0,7614	7	0,0423	3	1,44	6
Na (4 e)...	0,0000	–	0,7875	29	0,2500	–	3,09	25
O_1 (8 f)...	0,3363	10	0,4683	29	0,5785	21	1,53	23
O_2 (8 f)...	0,3672	10	0,0468	26	0,0845	22	1,71	25
O_3 (8 f)...	0,3890	11	0,2344	31	0,3875	16	2,77	27
O_4 (8 f)...	0,5203	11	0,7225	28	0,1260	15	2,28	24
H_2O (8 f)...	0,2159	9	0,2358	27	0,1708	14	2,10	24



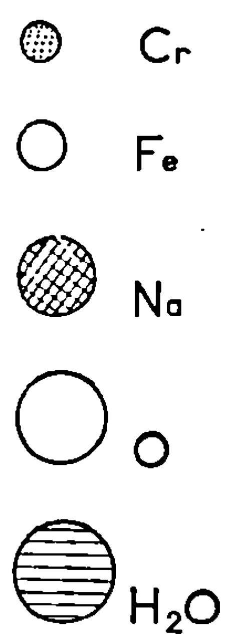


Fig. A.

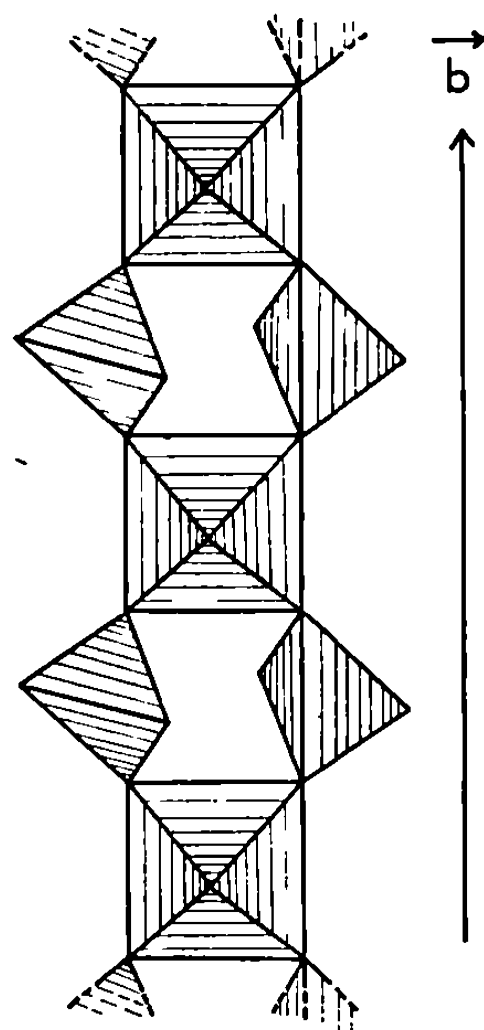


Fig. B.

alors que les angles $\widehat{O-Fe-O}$ n'en diffèrent que de 1°. Les distances interatomiques ont des valeurs couramment observées : Fe—O = 1,96 Å et $Fe-H_2O$ = 2,04 Å. L'octaèdre $[Fe, O_4, (H_2O)_2]$ partage ses quatre

sommets occupés par l'oxygène avec quatre tétraèdres CrO_4 différents. Un tétraèdre partage deux de ses sommets avec deux octaèdres consécutifs dans la direction $\vec{b}$, d'où la formation d'une chaîne $n[Fe(CrO_4)_2(H_2O)_2]^-$ dans cette direction (*fig.* B). Les deux autres sommets du tétraèdre sont « libres » et participent à l'environnement de l'ion Na^+. Les résultats justifient la distinction « oxygène libre », « oxygène commun », car les distances et coefficients d'agitation thermique correspondants sont respectivement 1,60 et 1,72 Å, 2,5 et 1,6 Å². La dispersion angulaire dans le tétraèdre CrO_4 reste faible (de 107°53′ à 110°48′). Les chaînes $n[Fe(CrO_4)_2(H_2O)_2]^-$ sont reliées entre elles par les ions Na^+. Chaque sodium a 8 voisins oxygène à des distances comprises entre 2,49 Å et 2,78 Å : six appartiennent à deux chaînes qui l'encadrent dans un plan $(10\bar{1})$, les deux autres à deux chaînes dans un plan (101).

Les résultats obtenus permettent d'avancer une filiation structurale dans la série $NaFe(CrO_4)_2, nH_2O$. Une étude préliminaire sur monocristal a montré une isotypie du composé anhydre ($n = 0$) avec KCr_3O_8 étudié par Wilhelmi [10], et du compoés monohydraté ($n = 1$) avec la *krausite* $KFe(SO_4)_2$, $1\,H_2O$ étudiée par E. J. Graeber et B. Morosin [11]. Or ces structures peuvent se décrire à partir d'un élément structural commun qui est la chaîne mise en évidence dans le composé dihydraté : pour $\underline{n = 1}$, il faut remplacer une molécule d'eau à l'environnement octaédrique par un oxygène « libre » d'un tétraèdre d'une chaîne parallèle. Deux chaînes décalées de $\vec{b}/2$ sont alors accolées, d'où la formation des chaînes doubles $n[Fe(SO_4)_2(H_2O)]_2^-$ observées dans la *krausite*. Pour $\underline{n = 0}$, il faut enlever la dernière molécule d'eau dans l'environnement octaédrique; une nouvelle chaîne est alors accolée; chaque chaîne étant ainsi « encadrée » par deux autres chaînes parallèles, il se forme la trame bidimensionnelle octaèdres-tétraèdres rencontrée dans KCr_3O_8.

Le centre de calcul numérique de la Faculté des Sciences de Poitiers et le DPhSRM du C. E. N. de Saclay ont effectué les calculs nécessaires à ce travail.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) A. BONNIN, A. HARDY et A. LECERF, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1227.
(2) A. BONNIN et A. LECERF, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1137.
(3) A. BONNIN, *Thèse*, Rennes, 1970.
(4) M. TOURNARIE, *World list of crystallographic computer programs*, 3e éd., D. P. Shoemaker, M. I. T., Cambridge, Massachussetts, U. S. A.
(5) D. T. CROMER et J. T. WABER, 1964, Los Alamos Scientific Laboratory Report, LA-3056.
(6) MASAYASU TOKONAMI, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 486.
(7) M. TOURNARIE, *J. Phys.*, 30, 1969, p. 737.
(8) M. TOURNARIE et A. HARDY (à paraître).
(9) F. BIBIAN, *Colloque sur les calculs cristallographiques*, Grenoble, 1965.
(10) K. A. WILHELMI, *Acta Chim. Scand.*, 12, 1958, p. 1965.
(11) E. J. GRAEBER et B. MOROSIN, *Amer. Mineral.*, 50, 1965, p. 1929.

(*Laboratoire de Cristallochimie minérale, Faculté des Sciences, 86-Poitiers, Vienne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence et étude cristallographique de deux nouvelles solutions solides de structure bénitoïte* $Ba_{1-x}K_x(Sn_{1-x}Ta_x)Ge_3O_9$ *et* $Ba_{1-x}Rb_x(Sn_{1-x}Ta_x)Ge_3O_9$ $(0 \leq x \leq 1)$. Note (*) de MM. **Jacques Choisnet**, **Alfred Deschanvres** et **Bernard Raveau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux phases inédites de type bénitoïte $KTaGe_3O_9$ et $RbTaGe_3O_9$ ont été isolées par action des oxydes Ta_2O_5 et GeO_2 et des carbonates K_2CO_3 et Rb_2CO_3. La réaction de ces composés avec la phase $BaSnGe_3O_9$ permet de mettre en évidence les solutions solides $Ba_{1-x}K_x(Sn_{1-x}Ta_x)Ge_3O_9$ et $Ba_{1-x}Rb_x(Sn_{1-x}Ta_x)Ge_3O_9$ dont l'évolution des paramètres a été étudiée par diffraction X.

Les réactions de substitution dans les silicates et les germanates de type bénitoïte $BaTiSi_3O_9$ ont été peu étudiées. Jusqu'à maintenant, ont été obtenus par synthèse hydrothermale $BaTiSi_3O_9$ et $BaSnSi_3O_9$ [(1), (2)] et par réaction à l'état solide, le germanate $BaTiGe_3O_9$ (3) dont la forme haute température est isostructurale de la bénitoïte, et les composés $BaSnGe_3O_9$ et $BaTi_{0,5}Sn_{0,5}Si_3O_9$ (4) de type bénitoïte.

La substitution couplée dans le composé $BaSnGe_3O_9$ du cation bivalent Ba^{+2} par un cation monovalent tel que K^+ ou Rb^+ et du cation tétravalent Sn^{+4} par un cation pentavalent tel que Ta^{+5} est susceptible de conduire à la formation de nouveaux composés à structure bénitoïte mais différents de ceux précédemment étudiés par la charge des cations en présence.

La réaction directe des oxydes GeO_2, Ta_2O_5 et des carbonates K_2CO_3 et Rb_2CO_3 respectivement, a été ainsi étudiée : les mélanges de départ intimement broyés au mortier d'agate subissent d'abord une série de préchauffages à des températures variant de 550 à 900°C. Même dans ces conditions, on observe un léger départ des oxydes K_2O et Rb_2O. Nous avons donc opéré en présence d'un excès des carbonates K_2CO_3 et Rb_2CO_3. Plusieurs recuits de 24 h, effectués entre 1050 et 1140°C, sont nécessaires pour obtenir des réactions complètes.

Dans ces conditions, nous avons observé la formation de deux composés inédits $KTaGe_3O_9$ et $RbTaGe_3O_9$ dont les diagrammes de poudre sont isotypes de celui de la bénitoïte. Nous avons indexé les distances interréticulaires dans le système hexagonal avec comme paramètres :

$$KTaGe_3O_9 : a = 6,97_2 \pm 0,00_5 \text{ Å}, \quad c = 10,14_4 \pm 0,00_5 \text{ Å};$$
$$RbTaGe_3O_9 : a = 7,04_1 \pm 0,00_5 \text{ Å}, \quad c = 10,11_6 \pm 0,00_5 \text{ Å}.$$

Par réaction des composés $BaSnGe_3O_9$ et $KTaGe_3O_9$ ainsi que $BaSnGe_3O_9$ et $RbTaGe_3O_9$, nous avons obtenu deux solutions solides. Les diagrammes de poudre des composés de substitution sont isotypes de celui de la bénitoïte et les valeurs des paramètres *a* et *c* (*voir* tableau) s'insèrent bien entre celles des composés limites $BaSnGe_3O_9$ et $KTaGe_3O_9$ et $RbTaGe_3O_9$ respectivement.

TABLEAU.

Paramètres $\pm 0{,}00_5$ Å.	$Ba_{1-x}K_x(Sn_{1-x}Ta_x)Ge_3O_9$. $x = 0$.	$x = 0{,}33$.	$x = 0{,}50$.	$x = 0{,}75$.	$x = 1$.
a	$6{,}89_4$	$6{,}90_5$	$6{,}91_4$	$6{,}94_0$	$6{,}97_2$
c	$10{,}23_3$	$10{,}18_8$	$10{,}17_6$	$10{,}15_0$	$10{,}14_4$

Paramètres $\pm 0{,}00_5$ Å.	$Ba_{1-x}Rb_x(Sn_{1-x}Ta_x)Ge_3O_9$. $x = 0$.	$x = 0{,}25$.	$x = 0{,}50$.	$x = 0{,}75$.	$x = 1$.
a	$6{,}89_4$	$6{,}91_0$	$6{,}94_5$	$6{,}99_9$	$7{,}04_1$
c	$10{,}23_3$	$10{,}19_8$	$10{,}17_4$	$10{,}14_4$	$10{,}11_6$

L'examen de ce tableau montre qu'il y a augmentation continue du paramètre a lorsque x augmente. Ce résultat peut s'expliquer par le remplacement du baryum par le potassium, ou le rubidium de plus grande taille qui conduit à un écartement des anneaux (Ge_3O_9) dans les plans ($00l$). Cet effet paraît être compensé par un tassement de la distance d'empilement des anneaux Ge_3O_9 puisque le paramètre c, à l'inverse de a, diminue légèrement.

La nature du cation remplaçant le baryum semble jouer un rôle essentiel dans l'évolution des paramètres; on constate en effet que pour x constant (même teneur en étain et tantale), le remplacement du potassium par le rubidium entraîne une augmentation importante du paramètre a, tandis que c diminue très légèrement.

La substitution du germanium par le silicium dans les nouveaux composés $KTaGe_3O_9$ et $RbTaGe_3O_9$ est également possible. Ainsi par exemple nous avons obtenu le composé $KTaGe_2SiO_9$ isostructural de la bénitoïte dont la maille hexagonale a pour paramètres :

$$a = 6{,}90_2 \pm 0{,}00_5 \text{ Å},$$
$$c = 10{,}03_2 \pm 0{,}00_5 \text{ Å}.$$

(*) Séance du 2 novembre 1970.

[1] E. D. RASE et R. ROY, *Amer. Mineral.*, 40, 1955, p. 542-544.

[2] E. B. GROSS, I. E. N. WAINWRIGHT et B. W. EVANS, *Amer. Mineral.*, 50, 1965, p. 1164-1169.

[3] C. R. ROBBINS et E. M. LEVIN, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 65 A, n° 2, 1961, p. 127-131.

[4] J. CHOISNET, A. DESCHANVRES et B. RAVEAU, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1003.

(Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide,
Laboratoire
de Chimie minérale industrielle,
Faculté des Sciences,
esplanade de la Paix, 14-*Caen,*
Calvados.)

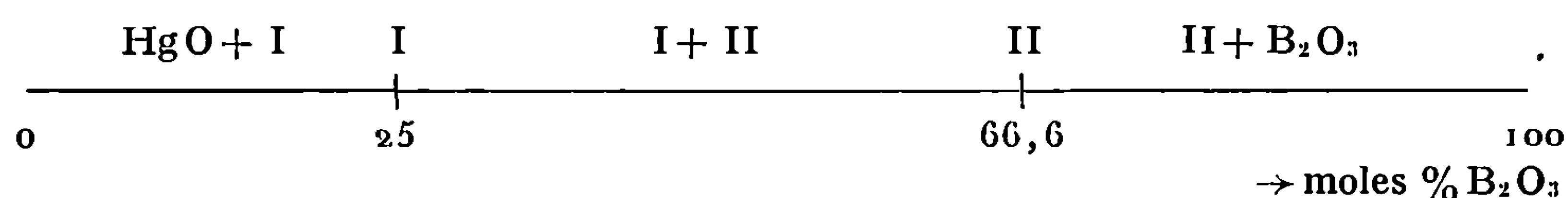
CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse dans l'état solide de deux « borates » de mercure II, composés nouveaux.* Note (*) de MM. André Chrétien et Romain Priou, présentée par M. Georges Chaudron.

Le système $HgO-B_2O_3$ donne deux composés cristallisés : $Hg_3B_2O_6$ et HgB_4O_7. La thermolyse ménagée du premier fournit le second, thermiquement stable jusque vers 600°. $Hg_3B_2O_6$ est rhomboédrique. HgB_4O_7 est orthorhombique. Ces composés sont très différenciés par leur densité, respectivement : 8,04 et 4,53.

Les composés définis dénommés borates sont très nombreux et de types très variés, suivant le rapport molaire entre l'anhydre borique et l'oxyde métallique, qui leur correspond. Ils cristallisent par voie aqueuse ou à partir des mixtes fondus des deux oxydes. La première méthode n'est utilisable que pour les borates plus ou moins solubles dans l'eau. La cristallisation par voie ignée fondue est presque toujours très difficile; elle exige des recuits très prolongés à température convenable, avec ensemencement de germes dont l'obtention est très pénible. La cristallisation par voie ignée est de plus limitée dans son utilisation par la stabilité thermique de l'oxyde métallique; c'est le cas notamment pour l'oxyde HgO. Il n'est donc pas surprenant que les borates de mercure soient restés inconnus.

Nous avons réussi à combiner les oxydes HgO et B_2O_3 en chauffant leurs mélanges à 380° pendant 24 h. Les mélanges préparés, dans une boîte à gants, sont enfermés dans une ampoule en verre de silice, scellée. Deux séries d'expériences sont faites : l'une au départ de HgO, l'autre au départ de B_2O_3. Le mélange initial contient respectivement a moles HgO pour une mole B_2O_3, et une mole HgO pour b moles B_2O_3; a et b ont toutes valeurs entières de 1 à 10. Dix-neuf mélanges ont donc été mis en jeu. Le spectre Debye-Scherrer (montage Seeman-Bohlin par transmission) du produit obtenu après refroidissement manifeste deux phases cristallines inconnues I et II. Ce produit est monophasé aux rayons X pour $a = 3$ et pour $b = 2$, soient : 3 HgO, B_2O_3, phase I, et HgO, $2B_2O_3$, phase II, et aussi de $b = 2$ à $b = 10$ la phase B_2O_3 passant inaperçue.

Schématiquement, les résultats distinguent trois parties dans le système considéré :



Les spectres des phases I et II montrent de très nombreuses raies nettes et facile à repérer (tableaux I et II).

TABLEAU I. — $Hg_3B_2O_6$.

d_{hkl}^{obs} (Å).	d_{hkl}^{calc} (Å).	$h\ k.l$ (hexagonal).	$\frac{I}{I_0}$.
4,946	4,970	0 $\bar{1}$.2 1 0.2	2
4,427	4,441	1 1.0 2 $\bar{1}$.0	24
3,099	3,104	1 1.3 2 $\bar{1}$.3	100
2,995	2,998	1 $\bar{1}$.4 0 1.4	9
2,831	2,837	1 2.1 2 $\bar{3}$.1	3
2,561	2,564	3 0.0 3 $\bar{3}$.0	28
2,218	2,220	4 $\bar{2}$.0	6
2,168	2,171 2,169	0 0.6 1 2.4 2 $\bar{3}$.4	79
2,100	2,105	3 1.1 4 $\bar{1}$.1	2
2,026	2,027	1 3.2 4 $\bar{3}$.2	2
1,974	1,977	2 2.3	18
* 1,948	1,950	1 1.6 2 $\bar{1}$.6	13
1,708	1,703	3 2.2 5 $\bar{2}$.2	1
1,678	1,678	4 1.0 5 $\bar{1}$.0	4
1,656	1,657	3 0.6 3 $\bar{3}$.6	13
1,564	1,566	4 1.3 5 $\bar{1}$.3	10
1,478	1,480	3 3.0	3

TABLEAU II. — HgB_4O_7.

d_{hkl}^{obs} (Å).	d_{hkl}^{calc} (Å).	$h\ k\ l$.	$\frac{I}{I_0}$.
7,019	7,049	0 2 0	8
5,555	5,563	1 1 1	44
5,381	5,392	1 2 0	100
4,585	4,593	1 2 1	14
4,179	4,185 4,187	2 0 0 0 1 2	70
3,776	3,777	2 0 1	43
3,741	3,745	1 1 2	42
3,645	3,648	2 1 1	41
3,520	3,524	0 4 0	33
3,204	3,206	0 3 2	55
2,990	2,994	1 3 2	23
2,940	2,944	2 3 1	29
2,772	2,782	2 2 2	4
2,748	2,747	0 4 2	8
2,707	2,708	1 1 3	10
2,609	2,610	1 4 2	17
2,593	2,594	3 2 0	19
2,574	2,577	2 4 1	27
2,567	2,570	1 2 3	27
2,486	2,488	3 2 1	14
2,395	2,396	2 0 3	15
2,365	2,371	0 5 2	6
2,315	2,312	3 3 1	9
2,280	2,282	1 5 2	19
2,260	2,262	1 6 0	17
2,191	2,192 2,190	0 0 4 1 6 1	22
2,132	2,135	2 3 3	5
2,092	2,094 2,097	0 2 4 1 1 4	8
2,032	2,031	1 2 4	17
1,981	1,982	2 4 2	22
1,939	1,942 1,940	2 0 4 3 2 3	19
1,909	1,908	1 7 1	2
1,872	1,872	2 2 4 4 1 2	8
1,862	1,862	0 4 4	12
1,829	1,826 1,824	2 5 3 4 2 2	10
1,807	1,807	3 5 2	7
1,798	1,799 1,797 1,794	4 4 0 3 6 0 3 3 4	8
1,776	1,774	2 7 1	7
1,761	1,763	4 4 1	10
1,753	1,754 1,751	4 3 2 3 4 3	13
1,704	1,704 1,701	1 1 5 4 0 3 2 4 4	6
1,670	1,668	1 2 5	6
1,643	1,641	3 5 3	7
1,630	1,629	5 2 0	4

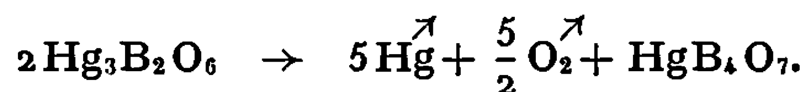
Des monocristaux relativement gros (1 à 2 mm de longueur) ont pu être obtenus. L'utilisation d'une chambre de précession a permis d'obtenir les résultats suivants :

— la phase I peut s'indexer dans deux systèmes :
  — hexagonal : $a = b = 8{,}882$ Å, $c = 13{,}02$ Å; nombre de molécules par maille : 6; $D_{calc} = 8{,}06$; $d_{tr} = 8{,}04$;
  — rhomboédrique : $a = 6{,}719$ Å, $\alpha = 83^o04$; groupe spacial : R3c ou R$\bar{3}c$;

— la phase II est orthorhombique : $a = 8{,}370$ Å, $b = 14{,}10$ Å, $c = 8{,}770$ Å; nombre de molécules par maille : 8; groupe spacial : Pcab; $d_{calc} = 4{,}56$; $d_{tr} = 4{,}53$.

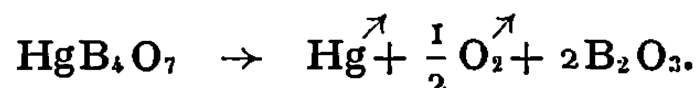
Les densités — déterminées par pienométrie dans le xylène — sont en bon accord avec les densités trouvées.

Les composés I et II sont plus stables thermiquement que l'oxyde HgO. On passe de I à II par thermolyse ménagée, avec mise en liberté de mercure et d'oxygène. Cette thermolyse s'échelonne de 505 à 600° (échauffement de 15° par heure).



$$2\,Hg_3B_2O_6 \rightarrow 5\,Hg\nearrow + \frac{5}{2}\,O_2\nearrow + HgB_4O_7.$$

HgB_4O_7 reste stable jusque vers 600°, puis laisse un résidu d'anhydride borique sans manifester d'intermédiaire.



$$HgB_4O_7 \rightarrow Hg\nearrow + \frac{1}{2}\,O_2\nearrow + 2\,B_2O_3.$$

Les deux composés peuvent être préparés avec une pureté satisfaisante — 99 % au moins — en tenant compte de leurs thermogrammes respectifs.

Des mesures cryospiques et des mesures conductimétriques dans divers « solvants » ignés sont en cours en vue de voir si les deux composés sont effectivement des borates ou des oxydes doubles.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'une nouvelle phase de type pyrochlore :* $Pb_2Sn_2O_6$, xH_2O. Note (*) de Mme Irène Morgenstern-Badarau et M. André Michel, présentée par M. Georges Chaudron.

Par précipitation en milieu basique, sous certaines conditions de pH, de concentrations de réactifs et de température, se forme un composé jaune de formule $Pb_2Sn_2O_6$, xH_2O avec x compris entre 0 et 1. L'étude cristallographique par intensités de raies de diffraction des rayons X montre que cette nouvelle phase de symétrie cubique et de groupe spatial F *d*3*m* appartient à la famille des pyrochlores.

Le développement de notre étude des hydroxydes et oxydes doubles que forme l'étain à l'état d'oxydation + 4 avec les ions de métaux divalents [(1), (2)] nous a conduits à mettre au point une méthode de préparation par « précipitation contrôlée » à partir d'une phase homogène (3). Dans le cas où l'ion divalent est Pb^{2+}, cette méthode ne conduit pas à un hydroxystannate isotype de ceux obtenus avec les autres ions divalents, mais permet, en opérant dans des conditions strictement définies, d'isoler un nouveau composé. Les conditions de préparation de ce composé jaune résultent d'essais systématiques : quantités équimoléculaires d'étain et de plomb, présence d'un complexant comme le NITA à une concentration telle que $[NITA]/[Pb^{2+}] = 2$, pH fixé à 11 et température de 80°. Nous publions par ailleurs (4) la description détaillée de la préparation de ce produit.

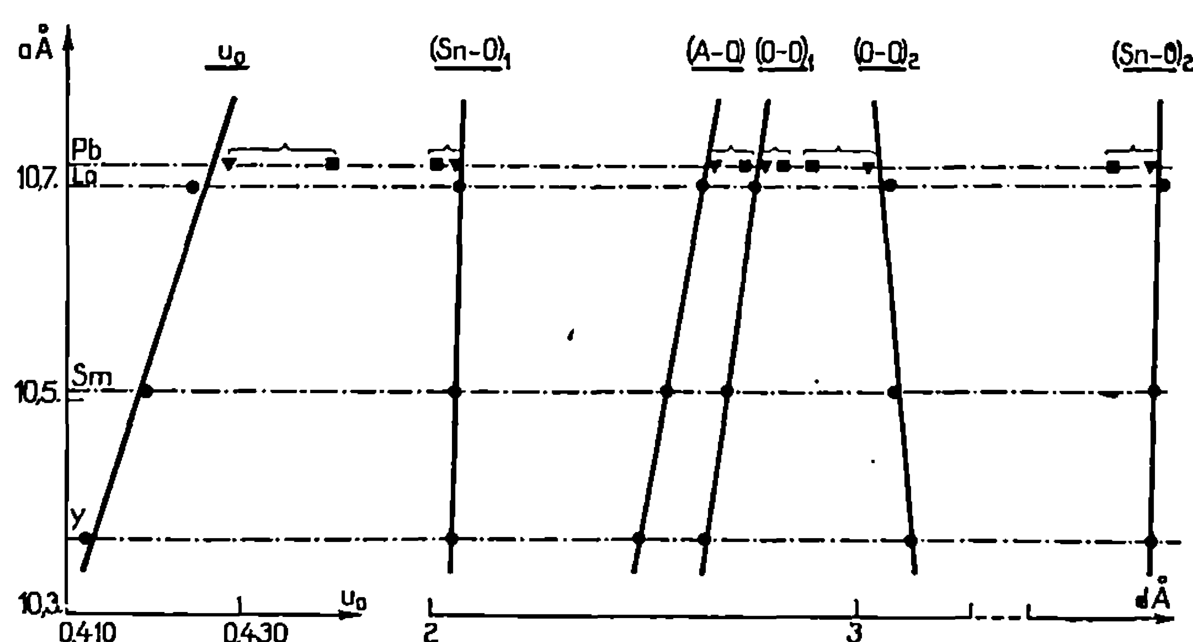
L'identification du précipité est faite par analyse radiocristallographique, microscopique et thermochimique. L'examen de clichés de poudre révèle un ensemble de raies assez fines aux faibles angles de Bragg : leur largeur augmente sensiblement en fonction de l'angle, ce qui traduit la présence de cristallites de petites dimensions. La taille de ces cristallites mesurée par microscopie électronique est de l'ordre de 250 Å (5).

Le diagramme de diffraction de rayons X s'indexe dans le système cubique à faces centrées, et l'observation des extinctions systématiques conduit à proposer le groupe spatial F *d*3*m*. Le paramètre de maille est mesuré à partir de clichés Debye-Scherrer obtenus à l'aide d'une chambre disposée suivant le montage de Straumanis. L'affinement du paramètre cristallin fait par minimisation d'après la méthode de Cohen et Hess [(6), (7)] et tenant compte de la fonction d'extrapolation de Nelson et Riley (8) conduit à la valeur de $10\,718_6$ Å $\pm$ 0,001 Å.

Les considérations chimiques et les analogies cristallographiques permettent de formuler l'hypothèse que le composé $Pb_2Sn_2O_6$, xH_2O où $0 < x < 1$, serait de structure pyrochlore. L'analyse thermopondérale faite à l'aide d'une balance « Ugine-Eyraud » (9) montre une perte de poids continu jusqu'à 500°C, et conduit à donner à x la valeur $0{,}7 \pm 0{,}1$. L'examen aux rayons X du produit chauffé à 500°C après thermopesée, révèle toujours

la présence de la phase pyrochlore, le paramètre ayant subi une diminution de 0,03 Å et les raies semblant élargies. C'est un phénomène que nous avons déjà signalé dans les hydroxystannates [10] et pensons qu'il s'agit d'eau « encagée ». Ces observations sont en bon accord avec l'hypothèse d'une pyrochlore puisque le 7e oxygène des pyrochlores idéales $A_2B_2O_7$ n'est pas indispensable à la structure [11].

L'étude cristallographique par intensités de raies de diffraction confirme cette hypothèse. Les conditions de mesure des intensités intégrées avec un



Variation du paramètre d'oxygène et des distances caractéristiques en fonction du paramètre cristallin pour $Y_2Sn_2O_7$, $Sm_2Sn_2O_7$, $La_2Sn_2O_7$; $Pb_2Sn_2O_6$ (▼), $Pb_2Sn_2O_7H_2$ (■).

diffractomètre « Philips » PW 1601 équipé pour la radiation K_α du cuivre, et les méthodes de calcul à partir de programmes que nous avons rédigés [10] et utilisés sur l'ordinateur « UNIVAC » 1108 de la Faculté des Sciences d'Orsay, font l'objet de travaux plus détaillés [(4), (12)]. Le programme « Saphir » d'affinement par la méthode des moindres carrés d'après le programme de Busin, Martin et Levy [13] nous a permis d'affiner le paramètre atomique de l'oxygène, les facteurs de température isotropes pour chaque atome à partir des facteurs de structure observés. Les données suivantes servent de base aux calculs : la maille conventionnelle contient 8 groupements $Pb_2Sn_2O_6$, xH_2O et les atomes occupent dans le groupe spatial F d 3m, les positions suivantes (l'origine étant choisie en $\overline{3}$ m) :

16 Pb	en	16 (c) :	0,	0,	0,	...,
16 Sn	en	16 (d) :	1/2,	1/2,	1/2,	...,
8.xO'	en	8 (a) :	1/8,	1/8,	1/8,	...,
48 O	en	48 (f) :	u,	3/8,	3/8,	....

La présence des atomes lourds plomb et étain rend difficile la détermination du paramètre atomique u de l'oxygène en 48 (f) et du taux d'occupation x de l'oxygène en 8 (a). Aussi les calculs conduits dans chacune des

hypothèses extrêmes $x = 0$ ($Pb_2Sn_2O_6$) et $x = 1$ ($Pb_2Sn_2O_7H_2$) montrent que (tableau) :

— le facteur de reliabilité R est du même ordre de grandeur pour les deux valeurs de x;

TABLEAU.

	Hypothèse $Pb_2Sn_2O_7H_2$.	Hypothèse $Pb_2Sn_2O_6$.
u_O	0,435 (0,003₇) (*)	0,425 (0,003₉) (*)
B_{Pb}	2,4 (0,1)	2,3 (0,06)
B_{Sn}	2,6 (0,2)	2,6 (0,1)
B_O	1,6 (0,8)	1,2 (0,8)
$B_{O'}$	11,9 (6,4)	–
R (**)	0,031	0,034
Sn—O	2,019 (0,003₇)	2,058 (0,003₉)
Sn—O	3,872 (0,003₇)	3,960 (0,003₉)
Pb—O	2,743 (0,003₇)	2,667 (0,003₉)
O—O	2,830 (0,005₃)	2,785 (0,005₃)
O—O	2,880 (0,005₃)	3,032 (0,005₃)

(*) Les valeurs entre parenthèses représentent l'écart type des grandeurs calculées.

(**) La valeur de R est calculée d'après la formule

$$R = \frac{\sum |F_0 - KF_c|}{\sum |F_0|}.$$

— le paramètre d'agitation thermique isotrope de l'oxygène B_0, en 8 (*a*) est beaucoup trop élevé et traduit une occupation trop importante du site correspondant;

— le paramètre d'oxygène u_0 et les valeurs des distances interatomiques sont suffisamment différentes d'un cas à l'autre, pour être significatives de chaque composition et peuvent être comparées aux grandeurs équivalentes déterminées dans d'autres pyrochlores de l'étain IV, $Y_2Sn_2O_7$, $Sm_2Sn_2O_7$, $La_2Sn_2O_7$ [14]. Les pyrochlores de lanthanides et celle du plomb de composition $Pb_2Sn_2O_6$ présentent une variation linéaire de u_0 et des distances interatomiques en fonction du paramètre de la maille (*fig.*), les valeurs correspondant à $Pb_2Sn_2O_7H_2$ s'écartant nettement des droites représentatives.

De ces considérations, on peut conclure à l'existence d'une phase pyrochlore de formule $Pb_2Sn_2O_6$, $x H_2O$ où l'eau présente dans la molécule serait de type zéolithique ou « encagée ». Le composé est à rapprocher de celui identifié par H. Rooksby [15] et de formule voisine de $Pb(Sn, Si)O_3$, et à rapprocher également des pyrochlores déficitaires au plomb $Pb_2M_2O_{7-x}$ avec M = Ru, Ir, ou Re [16] où l'absence du 7e oxygène est compensée par la création d'orbitales liantes plomb-plomb, et de la pyrochlore déficitaire $AgSbO_3$ [17] qui, comme $Na_2Sb_2O_7H_2$ [18], peut être considérée comme le résultat de la déshydratation d'hydroxyde double $MSb(OH)_6$. Ces structures

déficitaires $A_2B_2O_6$ sont caractérisées probablement par des liaisons nettement covalentes où l'oxygène garde un environnement tétraédrique avec deux voisins A et deux voisins B les plus proches.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) I. Morgenstern-Badarau, P. Poix et A. Michel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3036.

(2) I. Morgenstern-Badarau, Y. Billiet, P. Poix et A. Michel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 360.

(3) I. Morgenstern-Badarau, Y. Billiet et A. Michel, Brevet français nº 66.691, 23 juin 1966.

(4) I. Morgenstern-Badarau et A. Michel, *Ann. Chim.* (à paraître).

(5) M. Sevrac a effectué ces essais au Laboratoire de Métallurgie de la Faculté des Sciences d'Orsay.

(6) M. U. Cohen, *Rev. Se. Instr.*, 6, 1935, p. 68.

(7) J. B. Hess, *Acta Cryst.*, 4, 1951, p. 209.

(8) J. B. Nelson et D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.*, 57, 1954, p. 160.

(9) Les thermopesées ont été faites au Laboratoire de Chimie métallurgique, C. N. R. S. (Vitry-sur-Seine) sous la direction de M. Debuigne.

(10) I. Morgenstern-Badarau, C. Lévy-Clément et A. Michel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 696.

(11) F. Jona, G. Shirane et R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, 98, nº 4, 1955, p. 903.

(12) I. Morgenstern-Badarau, *Thèse* (à paraître).

(13) Programme « Saphir » de P. Laruelle pour « UNIVAC » 1108, Faculté des Sciences d'Orsay, d'après W. R. Busing, J. O. Martin et H. A. Levy, National Laboratory Report T. M. 305, Oak Ridge, 1962.

(14) F. Brisse et O. Knop, *Can. J. Chemistry*, 46, 1968, p. 859.

(15) H. P. Rooksby, *Phys. Chem. of Glass*, 5, nº 1, 1964, p. 20.

(16) J. M. Longo, P. M. Raccah et J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 191.

(17) A. W. Sleight, *Mater. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 377.

(18) M. C. Montmory, A. Durif-Varambon et X. Pare, *Bull. Soc. franç. Min.-Crist.*, 86, 1963, p. 43.

(19) Programmes rédigés en collaboration avec M. P. Delamoye.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences d'Orsay,
Bât. 420, 91-*Orsay,*
Essonne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une famille de composés de formule générale* $CuLS_2$ (L = Dy *à* Lu *et yttrium*). Note (*) de Mme **Maud Julien-Pouzol**, Mlle **Micheline Guittard** et M. **Alain Mazurier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Description de sept composés de formule générale $CuLS_2$ (L = Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Le cristal étudié est maclé et est constitué de plusieurs individus orthorhombiques. La maille contient quatre masses formulaires. La structure paraît très voisine de celle de $AgErSe_2$, actuellement en cours de détermination.

Les systèmes sulfures de terres rares-sulfure de cuivre ont été étudiés par Ballestracci dans une série de publications [(1) à (4)]. On y relève en particulier un tableau présentant la répartition de cinq types structuraux en fonction de la terre rare et de la composition mais un seul de ceux-ci est décrit par l'auteur. Il s'agit d'un domaine d'homogénéité hexagonal de groupe spatial $P\bar{3}$ dont la formule cristallographique est de type A_2BS_2 et dont les limites sont $Cu_2L_{2/3}S_2$ ($3Cu_2S$, L_2S_3) et environ $Cu_{4/3}L_{0,88}S_2$ (1,5 Cu_2S, L_2S_3) avec L = Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. La structure cristalline de la limite $Cu_2L_{2/3}S_2$ y est établie à partir des intensités déterminées sur un diffractogramme.

Nous avons été amenés à reprendre cette étude, et nous avons retrouvé ce type structural pour les éléments indiqués ci-dessus, mais également dans le système Gd_2S_3-Cu_2S au voisinage de la composition $Cu_2Gd_{2/3}S_2$ et dans le système Sc_2S_3-Cu_2S où le domaine d'homogénéité atteint l'étendue maximale compatible avec la structure cristalline (de $CuScS_2$ à $Cu_2Sc_{2/3}S_2$).

Nous avons d'autre part trouvé des composés de formule $CuLS_2$ pour tous les éléments des terres rares, pour l'yttrium et pour le scandium. Nous avons constaté que ces composés appartiennent à trois types cristallins différents :

— du lanthane au terbium, ils sont monocliniques de type $CuLaSe_2$ (5) :

— du dysprosium au lutécium et pour l'yttrium, ils sont orthorhombiques;

— pour le scandium, nous venons de voir que $CuScS_2$ est hexagonal et constitue la limite d'un domaine d'homogénéité.

Nous ne décrirons ici que les composés orthorhombiques.

Ils se préparent aussi bien en ampoules scellées sous vide que sous courant d'hydrogène sulfuré. On peut partir des éléments ou des sulfures constituants L_2S_3 et Cu_2S. Un changement de la vitesse de refroidissement ne modifie pas la nature des phases obtenues. Nous avons choisi de les préparer au four à induction, en chauffant à 1 200°C dans un courant d'hydrogène sulfuré le mélange des sulfures constituants contenus dans une nacelle de carbone vitreux.

A cette température, nous obtenons des produits fondus avec $CuDyS_2$, $CuYS_2$ et $CuHoS_2$ et des produits frittés avec les autres. Dans tous les cas, les masses contiennent de nombreux monocristaux bien développés. Les poudres de tous ces composés sont de couleur beige plus ou moin foncée.

Un cristal de $CuErS_2$ a été étudié par les méthodes de Weissenberg et de précession. Les taches de diffraction décrivent un réseau hexagonal mais les extinctions systématiques observées ne peuvent être interprétées dans un groupe d'espace connu. Par ailleurs, l'examen attentif des diagrammes de Weissenberg et de précession montre que chaque tache de diffraction n'est pas ponctuelle mais multiple.

Cette impossibilité d'obtenir un groupe d'espace et l'observation de réflexions multiples nous a fait penser à la présence d'une macle. Cette dernière paraît formée de plusieurs individus orthorhombiques de paramètres approximatifs :

$$a = 6{,}26 \text{ Å}, \quad b = 13{,}5 \text{ Å}, \quad c = 3{,}92 \text{ Å}.$$

La densité théorique de 6,0 g/cm³ obtenue en plaçant quatre masses formulaires par maille est en bon accord avec la densité mesurée de 5,9 g/cm³.

Cette explication d'une macle formée d'éléments orthorhombique se trouve corroborée par l'analogie qu'on observe entre $CuErS_2$ et $AgErSe_2$. En effet, ce dernier composé possède une maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 6{,}84 \text{ Å}, \quad b = 13{,}87 \text{ Å}, \quad c = 4{,}20 \text{ Å}.$$

et son groupe spatial ($P\,2_1 2_1 2_1$) paraît compatible avec les extinctions systématiques observées dans $CuErS_2$. Cependant les intensités des réflexions du diagramme de poudre de ces deux composés sont assez différentes les unes des autres. La connaissance de la structure de $AgErSe_2$, actuellement en voie d'achèvement ([7]), nous permettra de conclure définitivement sur l'identité des structures de ces composés.

TABLEAU I.

Description du diagramme de poudre de $CuErS_2$.
(Anticathode de chrome; rayonnement $K\alpha_1$, α_2.)

	2l (mm).	h k l.	d (Å).		2l (mm).	h k l.	d (Å).
fff	31,2	1 1 0	5,64	F	79,8	2 4 0 2 2 1	2,2944
F	49,4	1 3 0	3,60	F	80,6	0 6 0	2,2738
f	52,6	0 4 0	3,39	fff	86,5	2 3 1	2,1347
f	53,9	1 0 1	3,312	m	89,6	3 1 0	2,0687
m	55,4	1 1 1	3,227	m	90,7	3 2 0 2 5 0	2,0461
f	57,4	2 0 0 1 2 1	3,119	F	95,0	0 6 1	1,9651
F	68,1	1 3 1	2,655	F	97,3	0 1 2	1,9250
f	71,4	0 4 1 2 3 0	2,5408	f	98,8	0 2 2	1,9000
fff	74,6	2 0 1	2,4401	f	101,0	1 0 2	1,8644
fff	75,9	2 1 1 1 4 1	2,4015	f	104,0	1 1 2	1,8191

TABLEAU II.

Paramètres des composés $CuLS_2$ *orthorhombiques.*

	a (Å).	b (Å).	c (Å).
Dy	6,33	13,64	3,93
Y	6,31	13,66	3,94
Ho	6,28	13,61	3,92
Er	6,26	13,56	3,90
Tm	6,24	13,53	3,89
Yb	6,22	13,50	3,88
Lu	6,20	13,43	3,86

Les diagrammes de poudre ont été faits en utilisant le rayonnement émis par une anticathode de chrome, filtré avec un filtre de vanadium (tableau I).

Les paramètres des différents composés ont été déterminés à l'aide d'un programme reposant sur la méthode des moindres carrés avec les raies d'indices 061, 012, 271, 280, 242, 441 (tableau II).

L'étude des propriétés électriques de ces composés est en cours.

(*) Séance du 16 novembre 1970.

(1) R. BALLESTRACCI et F. BERTAUT, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5064.

(2) R. BALLESTRACCI et F. BERTAUT, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 88, 1965, p. 575.

(3) R. BALLESTRACCI et F. BERTAUT, *Colloque international sur les dérivés des éléments de transition*, 1965, Édition du C. N. R. S., 1967, p. 41.

(4) R. BALLESTRACCI, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Grenoble.

(5) M. JULIEN-POUZOL, M. GUITTARD et C. ADOLPHE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 823.

(6) M. JULIEN-POUZOL et M. GUITTARD, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 316.

(7) M. JULIEN-POUZOL et P. LARUELLE (à paraître).

(Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Laboratoire de Physique,
Faculté de Pharmacie,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris,* 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du bisdioxyde d'azote sur l'oxydetrichlorure de vanadium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Dumoulard** et **Roger Perrot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydetrichlorure de vanadium et le bisdioxyde d'azote réagissent rapidement pour donner de l'oxyde de vanadium (V), du chlorure de nitrosyle et du chlore.

Dans le cadre de l'étude du comportement du bisdioxyde d'azote à l'égard des chlorures d'acides d'éléments du groupe V, nous nous sommes intéressés au système peroxyde d'azote et oxydetrichlorure de vanadium.

Notre idée première était d'établir le diagramme d'équilibre thermique de ce système. Toutefois, il nous est immédiatement apparu impossible de faire l'analyse thermique de tels mélanges, les corps entrant très vite en réaction.

1. Mode opératoire. — Le peroxyde d'azote utilisé est un produit commercial que l'on purifie en y faisant barboter de l'oxygène pour oxyder l'oxyde d'azote (III) éventuellement présent, et que l'on distille à travers une colonne d'oxyde de phosphore (V) pour éliminer les dernières traces d'humidité. L'oxydetrichlorure de vanadium est obtenu en faisant réagir le chlorure de thionyle $SOCl_2$ sur l'oxyde de vanadium (V) [1].

Nos essais ont été effectués en tubes, scellés sous vide, d'environ 200 cm^3 de volume, et renfermant de petites ampoules elles-mêmes scellées et contenant nos réactifs : oxyde d'azote (IV) d'une part, oxydetrichlorure de vanadium de l'autre. Dès que ces derniers sont mis en présence, il y a formation d'un solide brun rouge; les parois du tube présentent des reflets irisés et le gaz formé est coloré en jaune mais d'un ton bien différent de celui du dioxyde d'azote. Nous avons effectué une douzaine d'opérations selon le protocole suivant :

— refroidissement du tube à — 15°C environ;

— mise en présence de $VOCl_3$ et N_2O_4 par brisement des ampoules à l'aide d'un percuteur de verre;

— analyse des gaz dégagés;

— étude du solide formé;

— bilan des éléments vanadium, chlore et azote.

2. Analyse des gaz. — L'analyse directe, tant qualitative que quantitative des gaz formés au cours de la réaction s'est avérée difficile. En effet, leur couleur nous a fait penser à la présence de chlorure de nitrosyle et les moyens chromatographiques dont nous disposons ne nous permettent pas de le séparer du dioxyde d'azote ni même d'analyser ce dernier d'une façon reproductible.

Nous avons été amenés à trouver un moyen détourné pour mettre en évidence le chlorure de nitrosyle, en l'occurrence sa propriété de donner des nitrosochlorures avec les oléfines. Ainsi, le problème compliqué de l'identification de NOCl se ramènera à celui, plus simple, de la comparaison d'un solide (résultat de l'action des gaz sur une oléfine) avec le nitrosochlorure de référence obtenu en traitant la même oléfine par du chlorure de nitrosyle. Nous avons liquéfié les gaz en refroidissant la pointe effilée du tube dans un bain réfrigérant de neige carbonique et d'acétone à — 30°C. Nous obtenons ainsi un liquide rouge. Pour l'oléfine, notre choix s'est porté sur l'α-méthylstilbène dont le nitrosochlorure, décrit par l'un de nous [2], se forme facilement avec un bon rendement. On fait distiller lentement le condensat obtenu dans une solution chloroformique d'α-méthylstilbène plongeant dans un mélange de glace et de sel, et on maintient 4 à 5 h le mélange réactionnel à 0°C. Il apparaît un solide incolore que nous filtrons et purifions par cristallisation dans le benzène. Ce solide a été identifié comme étant le nitrosochlorure de l'α-méthylstilbène grâce aux résultats suivants :

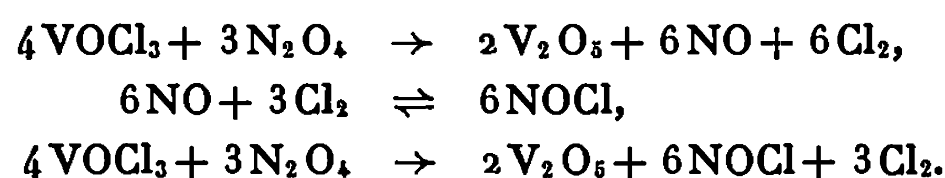
— même point de fusion : 95°C avec décomposition;

— dosage de l'élément chlore sous forme de chlorure : 14% (théor. : 13%);

— même spectre infrarouge;

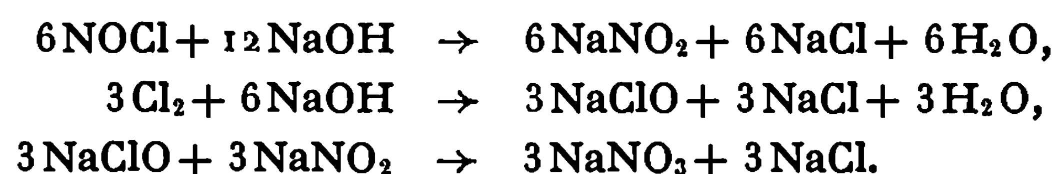
— par action du méthanol on obtient un dérivé méthoxylé ayant le même point de fusion (137°C) et le même spectre infrarouge que le produit de référence [3].

La présence du chlorure de nitrosyle étant établie, nous avons expliqué sa formation par la réduction du bisdioxyde. L'élément réducteur ne pouvant être ni l'élément oxygène ni le vanadium (V), nous avons conclu à la réduction de N_2O_4 par l'élément chlore de $VOCl_3$ entraînant la formation de chlore. La présence de ce gaz a été parfaitement reconnue par chromatographie à 27°C en utilisant une colonne de 3 m de long et de 4 mm de diamètre intérieur remplie de « Voltalef » imprégné à 50 % d'huile « Kel F » n° 3, le pic du chlore parfaitement net précédant de près celui du chlorure de nitrosyle. Nous proposons les schémas globaux de réaction tels que



$$4\,VOCl_3 + 3\,N_2O_4 \rightarrow 2\,V_2O_5 + 6\,NO + 6\,Cl_2,$$
$$6\,NO + 3\,Cl_2 \rightleftharpoons 6\,NOCl,$$
$$4\,VOCl_3 + 3\,N_2O_4 \rightarrow 2\,V_2O_5 + 6\,NOCl + 3\,Cl_2.$$

De plus, la présence du chlore est confirmée par les dosages des éléments chlore et azote dans les solutions alcalines ayant dissous les gaz. En effet, l'hydrolyse alcaline donne lieu aux réactions suivantes :



$$6\,NOCl + 12\,NaOH \rightarrow 6\,NaNO_2 + 6\,NaCl + 6\,H_2O,$$
$$3\,Cl_2 + 6\,NaOH \rightarrow 3\,NaClO + 3\,NaCl + 3\,H_2O,$$
$$3\,NaClO + 3\,NaNO_2 \rightarrow 3\,NaNO_3 + 3\,NaCl.$$

Globalement on peut dire que le mélange initial 4 $VOCl_3$ et 3 N_2O_4 libère des gaz qui, absorbés dans une solution d'hydroxyde de sodium, se retrouvent à l'état de 12 NaCl, 3 $NaNO_2$, 3 $NaNO_3$. Ceci montre que le rapport de la masse de chlore total sous forme de chlorures à la masse d'azote total sous forme de nitrates et de nitrites est de 5,1. Nos résultats, groupés dans le tableau ci-dessous, montrent que les différentes valeurs de ce rapport sont toutes égales ou supérieures à 5,1. Ceci confirme le fait que l'élément chlore est présent dans les gaz en quantité plus importante que s'il n'était que sous forme de chlorure de nitrosyle car la valeur du rapport serait dans ce cas de 2,5.

TABLEAU.

	Quantités mises en jeu.				Résultats dosages.		
N° de l'essai.	$VOCl_3$ (mg).	N_2O_4 (mg).	Cl ($VOCl_3$) (mg).	N (N_2O_4) (mg).	Cl (mg).	N (mg).	$\frac{Cl}{N}$
1 (d).......	788,4	345,5	484,1	105	372	105	3,60
2 (d).......	1105,5	501,5	678,8	152	557	128	5,11
3 (s)........	1918	764,9	1178	232	323	97	3,32
4 (e)........	2036,5	700	1250,4	213	102	17	5,90
5 (e)........	2336,3	890,4	1434,5	271	147	16	8,70
6 (d).......	654,2	343,2	402	239	360	71	7,80
7 (e)........	1701,1	509	1044,5	155	162,4	24	6,70
8 (d).......	3250,7	454,9	1996	138	150	24	6,20
9 (e)........	1783,8	319,6	1095,2	97,2	120	18	6,60
10 (e)........	1548,6	507,4	951	154	640	100	6,40

(d) défaut $VOCl_3$; (s) quantité stœchiométrique; (e) excès $VOCl_3$.

Précisons que nos dosages de chlorures ont été faits par potentiométrie et nos dosages d'azote par réduction des nitrites et des nitrates avec l'alliage de Dewarda. Signalons enfin que, dans quelques cas, nous avons dosé les nitrites et trouvé pour valeur du rapport de la masse d'azote total à la masse d'azote sous forme de nitrites 2,7 et 1,9 (la valeur théorique de ce rapport étant de 2).

3. Étude du solide. — Comme nous l'avons déjà dit, le solide obtenu a une teinte dominante brun rouge. Toutefois il présente une grande variété d'aspect allant du jaune au brun foncé et pouvant même présenter des reflets irisés. Nous avons effectué une série de spectres de diffraction de rayons X que nous avons comparés au spectre de l'oxyde de vanadium (V) de référence et qui présentent bien les mêmes raies caractéristiques. Nous avons également dosé l'élément vanadium dans le solide en réduisant le vanadium (V) en vanadium (IV) par le sel de Mohr en milieu acide en présence de diphénylaminesulfonate de sodium ([4]). Les résultats obtenus sont concordants et voisins de la teneur théorique de V_2O_5 en vanadium (56 %).

Nous avons également cherché la présence de composés du vanadium (IV) dans le solide par oxydation au moyen de permanganate de potassium et par dosage en retour avec le sel de Mohr. Nous n'en avons pas trouvé dans le solide à condition de prendre la précaution suivante : l'élimination par léger chauffage et sous vide du dioxyde d'azote qui reste adsorbé sur le solide et qui, lors de la mise en solution, donnerait des nitrites capables de provoquer la réduction.

Nous étudions aussi l'action du chlorure de nitrosyle et de l'oxyde d'azote (II) sur l'oxydetrichlorure de vanadium car nous avons remarqué que, si, dans les expériences précédentes, le peroxyde d'azote est en défaut, l'excès d'oxydetrichlorure de vanadium réagit avec le chlorure de nitrosyle formé en donnant des produits solides bien cristallisés, rouge noir, très sensibles à l'humidité et résultant d'une oxydoréduction. Nous nous proposons de les comparer avec les composés nitrosochlorés décrits par A. G. Whittaker et Don M. Yost [5].

(*) Séance du 16 novembre 1970.

([1]) H. Hecht, G. Jander et H. Schlapmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 25, 1947, p. 255.

([2]) R. Perrot et R. Holbein, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 578; *voir* aussi Mme G. Doucet-Baudry, *Thèse Sciences*, Besançon, 1966.

([3]) R. Perrot et Mlle G. Baudry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 755.

([4]) G. Charlot et D. Bézier, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, 2e édition 1949, Masson, éditeur.

([5]) A. G. Whittaker et M. Don Yost, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1953, p. 3135.

(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie générale,
32, *rue Mégevand,*
25-*Besançon, Doubs.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les phases* $K_xV_xW_{1-x}O_3$ *et* $K_xNb_xW_{1-x}O_3$. Note (*) de M. **Bernard Darriet**, Mlle **Mauricette Rat** et M. **Jean Galy**, présentée par M. Henri Moureu.

A 500°C le système KVO_3-WO_3 comporte deux phases inédites de formule $K_xV_xW_{1-x}O_3$: une phase α pour $0,56 \leq x \leq 0,60$ et une phase β monoclinique ($a = 16,50$ Å, $b = 3,673$ Å, $c = 9,47$ Å, $\beta = 108°44'$) pour $0,70 \leq x \leq 0,75$. L'étude du système $KNbO_3$-WO_3 à 900°C a permis de préciser la nature et les domaines d'existence des diverses phases obtenues.

Lors d'études précédentes relatives aux systèmes MVO_3-MoO_3(M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag), nous avions caractérisé et précisé les domaines d'existence de phases de formule $M_xV_xMo_{1-x}O_3$ obtenues par action de MoO_3 sur les vanadates MVO_3 [(1), (2), (3)]. Parallèlement à ce travail nous avions entrepris l'étude des systèmes MVO_3-WO_3 et $MNbO_3$-WO_3. C'est ainsi que dans le cas du rubidium et du césium neuf phases nouvelles ont été caractérisées (4).

Dans cette Note nous nous limiterons à donner quelques résultats relatifs aux systèmes KVO_3-WO_3 et $KNbO_3$-WO_3, dans lequels Deschanvres, Desgardin, Frey, Raveau et Thomazeau [(5), (6)] ont obtenu entre temps des phases de formule $K_xV_xW_{1-x}O_3$ ou $K_xNb_xW_{1-x}O_3$.

Les systèmes KVO_3-WO_3 et $KNbO_3$-WO_3 ont été étudiés respectivement à 500 et 900°C par synthèse directe sous courant d'oxygène. Les phases se présentent sous forme de poudres finement cristallisées de couleur jaune dans le cas du vanadium et blanche dans celui du niobium.

Le système KVO_3-WO_3. — Le domaine de composition $0,56 \leq x \leq 0,60$ correspond à une phase α, qui fond de manière non congruente vers 650°C. Nous avons rassemblé au tableau les distances réticulaires, que nous n'avons pu indexer.

Pour $0,70 \leq x \leq 0,75$ apparaît une phase β de symétrie monoclinique et de paramètres :

$$a = 16,50 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad b = 3,673 \pm 0,008 \text{ Å}, \quad c = 9,47 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad \beta = 108°44' \pm 10'.$$

L'indexation permet de relever pour les plans *hkl* la règle d'existence : $h + k = 2n$. Cette condition correspond au groupe spatial C 2, C*m* ou C 2/*m*. La densité mesurée ($d_{exp} = 3,83 \pm 0,02$ pour $x = 0,75$) implique huit motifs élémentaires par maille ($d_x = 3,93$). Cette phase est isotype de la phase $K_xV_xMo_{1-x}O_3$ isolée pour $0,67 \leq x \leq 0,73$ lors de l'étude du système KVO_3-MoO_3 (3).

La phase hexagonale $K_xV_xW_{1-x}O_3$ ($0,25 \leq x \leq 0,50$) annoncée par les auteurs précédents à 650°C n'a pu être mise en évidence à 500°C.

Pour $x = 0{,}31$ se forme un mélange de tungstate $K_2W_6O_{19}$ ([6]), de symétrie hexagonale et de spectre X analogue au leur, et de vanadate $K_2V_8O_{21}$. Au-delà de 500°C $K_2V_8O_{21}$ perd de l'oxygène avec formation de bronze $K_2V_8O_{21-y}\Psi$ ([7]).

Le système $KNbO_3$-WO_3. — L'étude du système $KNbO_3$-WO_3 permet de mettre en évidence une phase hexagonale H et une phase de type pyrochlore P de formules $K_xNb_xW_{1-x}O_3$.

Pour $0{,}20 \leq x \leq 0{,}33$ nous retrouvons le domaine de la phase H mise en évidence par Deschanvres, Frey, Raveau et Thomazeau ([8]).

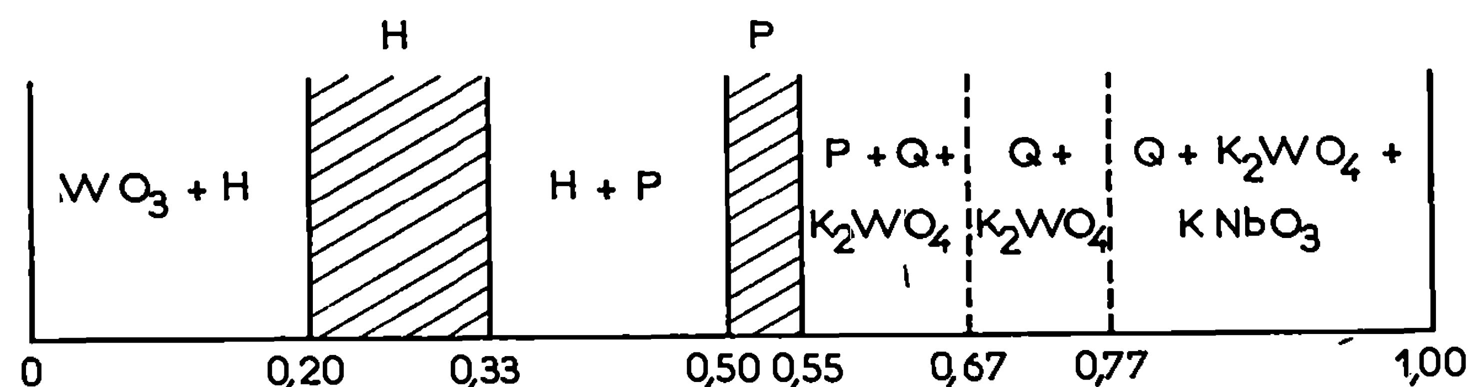


Fig. 1. — La série $K_xNb_xW_{1-x}O_3$ ($0 \leq x \leq 1$) à 900°C.

Pour $0{,}50 \leq x \leq 0{,}55$ nous obtenons une phase de type pyrochlore P. Cette phase cristallise dans le système cubique (groupe spatial F $d3m$) avec le paramètre $a = 10{,}340 \pm 0{,}006$ Å. Sa manipulation devait s'effectuer en boîte à gants : en présence d'humidité et à température ambiante se forme en effet un hydrate $KNbWO_6$, H_2O. Celui-ci comporte également un diffractogramme caractéristique d'une phase de type pyrochlore. Il s'indexe dans le système cubique avec un paramètre nettement plus

Tableau.

$K_{0,56}V_{0,56}W_{0,44}O_3$.

d_{hkl}.	$\frac{I}{I_0}$.	d_{hkl}.	$\frac{I}{I_0}$.
11,95	10	2,792	10
9,44	80	2,732	5
6,44	100	2,638	5
5,58	40	2,538	20
4,71	15	2,512	5
3,99	15	2,478	5
3,86	10	2,439	5
3,82	15	2,383	5
3,64	35	2,359	5
3,53	20	2,253	5
3,14	80	2,139	30
3,06	30	1,9386	5
2,965	40	1,9255	5
2,937	20	1,8771	10
2,872	5	1,8468	15

important : $a = 10{,}507 \pm 0{,}007$ Å, qu'explique naturellement l'introduction d'une molécule d'eau dans le réseau de $KNbWO_6$.

Une étude thermogravimétrique effectuée sous oxygène montre la faible stabilité thermique de cette phase; elle se déshydrate en effet dès 60°C.

La phase pyrochlore $KNbWO_6$ avait été signalée par Raveau et Thomazeau ([8]), mais avec un paramètre $a = 10{,}48$ Å qui correspond en fait à celui de la phase hydratée $HNbWO_6$, H_2O.

Pour le domaine de composition $0{,}67 \leq x \leq 0{,}77$ Deschanvres, Frey, Raveau et Thomazeau ([9]) annonçaient une phase $K_xNb_xW_{1-x}O_3$ Φ de

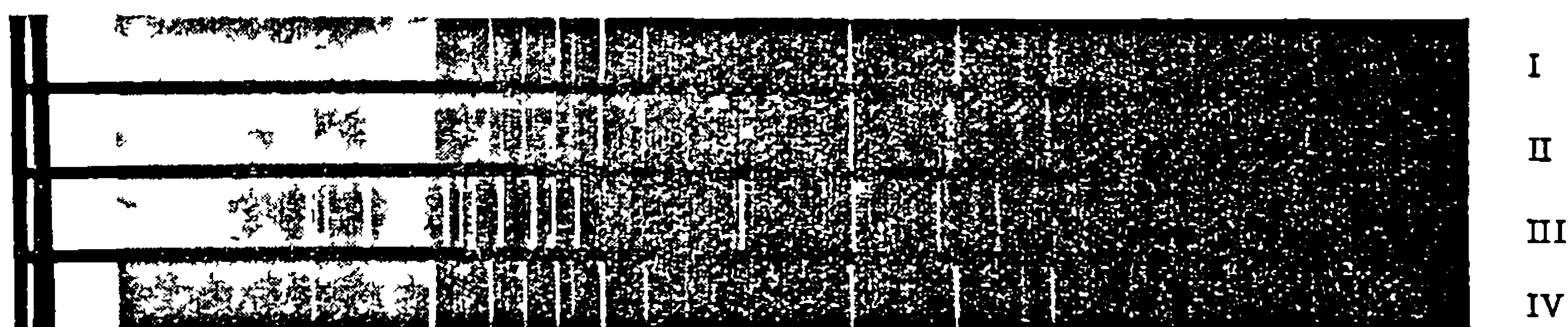


Fig. 2.

I : Phase Q obtenue après lavage à l'eau.
II : « Phase Φ » de composition $K_{0,7}Nb_{0,7}W_{0,3}O_3$.
III : K_2WO_4.
IV : Phase Q obtenue par synthèse directe.

symétrie quadratique et de spectre voisin de celui des bronzes de tungstène quadratiques K_xWO_3. Ils en donnent les paramètres, mais non les densités. On sait que des considérations structurales imposent $x = 0{,}60$ comme limite d'insertion supérieure à une structure de ce type. La présence d'une telle phase s'explique donc difficilement pour un excès de potassium aussi important. Une étude approfondie du domaine de composition concerné met en évidence une phase Q, dont le spectre X est effectivement analogue à celui de la phase Φ, en équilibre avec le tungstate de potassium K_2WO_4. La phase Q comporte un large domaine d'existence au voisinage de KNb_3O_8 au sein du système ternaire K_2O-Nb_2O_5-WO_3.

Les domaines d'homogénéité sont donnés à la figure 1. Pour isoler la phase Q nous avons effectué un lavage à l'eau du mélange Q + K_2WO_4, celui-ci permet en effet de dissoudre le tungstate K_2WO_4. La figure 2 groupe les spectres X des produits obtenus : phase Φ (en fait le mélange Q + K_2WO_4), phase Q et tungstate K_2WO_4.

L'étude du système KVO_3-WO_3 a donc révélé l'existence de deux phases $K_xV_xW_{1-x}O_3$ dont les domaines d'homogénéité à 500°C ont été déterminés. Nous avons précisé la nature et les limites de divers domaines mono-, di- ou triphasés mis en évidence à 900°C au sein du système $KNbO_3$-WO_3.

Une étude chimique et radiocristallographique complète des systèmes ternaires K_2O-V_2O_5-WO_3 et K_2O-Nb_2O_5-WO_3, qui est le prolongement naturel de ce travail, a été effectuée au laboratoire, elle fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) J. Galy, J. Darriet et B. Darriet, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1477.

(2) B. Darriet et J. Galy, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 91, 1968, p. 325.

(3) B. Darriet et J. Galy, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1698.

(4) B. Darriet et M. Rat (à paraître).

(5) A. Deschanvres, G. Desgardin, B. Raveau et J. C. Thomazeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4537.

(6) A. Deschanvres, M. Frey, B. Raveau et J. C. Thomazeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3519.

(7) M. Pouchard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4271.

(8) B. Raveau et J. C. Thomazeau, *Comptes rendus*, 268, série C, 1968, p. 540.

(9) J. M. Reau, C. Fouassier, G. Le Flem, J. Y. Barraud, J. P. Doumerc et P. Hagenmuller, *Revue de Chimie minérale* (sous presse).

(*Service*
de Chimie minérale structurale
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération*,
33-*Talence, Gironde*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des réactions de cyclisation de l'hydrazino-1 benzo-(b) thiéno-(2.3-d) pyridazine et de la chloro-4 hydrazino-1 benzo-(b) thiéno-(2.3-d) pyridazine.* Note (*) de MM. **Max Robba**, **Gérard Doré** et Mme **Michèle Bonhomme**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrazino-1 benzo-(*b*) thiéno-(2.3-*d*) pyridazine et la chloro-4 hydrazino-1 benzo-(*b*) thiéno-(2.3-*d*) pyridazine sont cyclisées en tétrazolo-(1.5-*b*) benzo-(*b*) thiéno-(3.2-*d*) pyridazines. L'hydrazino-1 benzothiéno pyridazine est également cyclisée en *s*-triazolo-(1.2-*b*) benzo-(*b*) thiéno-(3.2-*d*) pyridazines et en triazino-1.3.4 (1.2-*b*) benzo-(*b*) thiéno-(3.2-*d*) pyridazines.

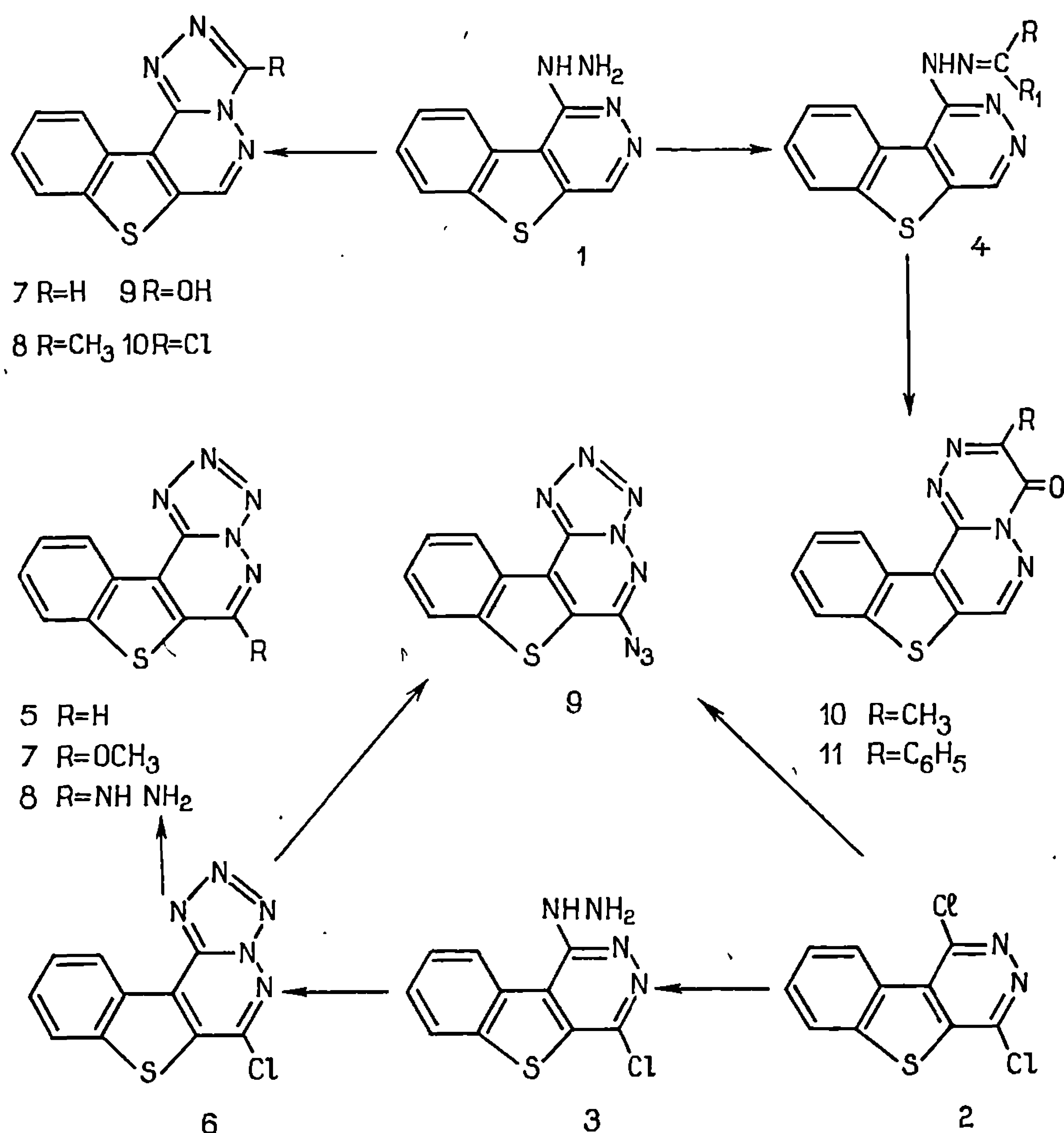
La réaction de substitution nucléophile effectuée à l'aide de l'hydrazine sur les chlorobenzo-(*b*) thiéno-(2.3-*d*) pyridazines autorise l'introduction du groupement hydraziné sur le cycle pyridazinique. La chloro-1 benzo-(*b*) thiéno-(2.3-*d*) pyridazine conduit à l'hydrazino-1 benzo-(*b*) thiéno-(2.3-*d*) pyridazine 1 ([1]) tandis qu'avec la dichloro-1.4 benzo-(*b*) thiéno-(2.3-*d*) pyridazine 2 la substitution reste partielle par suite de l'effet électro-donneur important du premier groupement hydraziné introduit et donne la chloro-4 hydrazino-1 benzo(-*b*) thiéno-(2.3-*d*) pyridazine 3 ([2]). La structure de ce dérivé a été établie par déshydrazination et identification de la chlorobenzothiénopyridazine obtenue.

Les hydrazino-1 benzothiénopyridazines 1 et 3 se prêtent à des réactions de condensation et de cyclisation. La condensation de l'hydrazino-1 benzo-thiénopyridazine 1 avec des dérivés carbonylés tels que l'acétone, le benzal-déhyde, l'acide pyruvique et l'acide phénylglyoxylique fournit des hydra-zones de structure 4 : isopropylidène hydrazone (4, $R = R_1 = CH_3$), cristaux jaunes, F 180° (éthanol); benzylidène hydrazone (4, $R = H$, $R_1 = C_6H_5$), aiguilles oranges, F 200° (éthanol); α-méthyl α-carboxyméthyl-idènehydrazone (4, $R = CH_3$, $R_1 = CO_2H$), cristaux F 305° (éthanol) et α-phényl α-carboxyméthylidène hydrazone (4 $R = C_6H_5$, $R_1 = CO_2H$), cristaux, F 260°.

Les hydrazino-1 benzothiénopyridazines 1 et 3 se caractérisent par la facilité avec laquelle elles se prêtent à des réactions de cyclisation aboutis-sant à des systèmes tétracycliques. Les cyclisations dipolaires 1,5 autorisent l'accolement d'un cycle triazolique ou tétrazolique au noyau pyridazinique de la benzothiénopyridazine. Dans le cas de l'hydrazino-1 benzothiéno-pyridazine 1 l'édification d'un quatrième cycle triazinique a également été réalisée. Les *s*-triazolo-(1.2-*b*) benzo-(*b*) thiéno-(3.2-*d*) pyridazines 7, 8 et 9 sont accessibles directement à partir de l'hydrazinothiénobenzopyridazine 1 : l'acide formique donne la triazolobenzothiénopyridazine 7, F 259° (éthanol), l'acide acétique, son homologue méthylé 8, F 240° (méthanol) et l'urée conduit à l'hydroxy-3 triazolobenzothiénopyridazine 9, F > 350° (acide

acétique) qui présente la tautomérie lactame-lactime mais existe à l'état solide sous une forme lactame prépondérante (bande CO très forte à 1715 cm^{-1} en infrarouge). La chlorodéshydroxylation avec l'oxychlorure de phosphore déplace l'équilibre vers la forme lactime pour aboutir à la chloro-3 triazolobenzothiénopyridazine 10.

L'édification d'un cycle triazinique sur la benzothiénopyridazine est réalisée par l'intermédiaire d'hydrazones d'acides α-cétoniques. Par



chauffage dans l'acide acétique au reflux, l'hydrazone avec l'acide pyruvique 4 ($R = CH_3$, $R_1 = CO_2H$) est cyclisée en H4-méthyl-3 oxo-4 benzo-(*b*) triazino-1.3.4 (1.2-*b*) benzo-(*b*) thiéno-(3.2-*d*) pyridazine 10, F > 330° (acide acétique), ν (CO) = 1690 cm^{-1} tandis que l'hydrazone de l'acide phénylglyoxylique 4 ($R = C_6H_5$, $R_1 = CO_2H$) est cyclisée en homologue phénylé 11, F 295° (acide acétique), ν (CO) = 1700 cm^{-1}.

Traitées par le nitrite de sodium en solution acétique à la température ordinaire, les hydrazino-1 benzothiénopyridazines 1 et 3 sont cyclisées respectivement en tétrazolo-(1.5-*b*) benzo-(*b*) thiéno-(3.2-*d*) pyridazine 5, cristaux blancs, F 293° (éthanol) et en chloro-6 tétrazolo-(1.5-*b*) benzo-(*b*)

thiéno-(3.2-*d*) pyridazine 6, cristaux, F 240° (acide acétique). La structure tétrazolique des dérivés 5 et 6 à l'état solide est confirmée par l'examen des spectres infrarouges qui sont dépourvus de bandes d'absorption vers 2100-2 200 cm^{-1}, région caractéristique du groupement azide. L'étude des spectres de RMN et l'étude chimique comparée de l'hydrazinochlorobenzothiénopyridazine 3 et de la chlorotétrazolobenzothiénopyridazine 6 permettent aussi de conclure en faveur des structures tétrazoliques. Le proton pyridazinique 4 de l'hydrazinobenzothiénopyridazine 1 subit un déblindage voisin de $0{,}70.10^{-6}$ après transformation en tétrazolobenzothiénopyridazine 5 ($H_4 = 9{,}01.10^{-6}$ dans le dérivé 1 et $H_6 = 9{,}69.10^{-6}$ dans le dérivé 5). Le groupement azide étant électrodonneur, si le dérivé 5 était une azido-1 benzothiénopyridazine, le déplacement chimique du proton pyridazinique resterait proche de celui du proton analogue du dérivé 1. Par ailleurs, il faut noter que la chlorotétrazolobenzothiénopyridazine 6 se prête à des réactions de substitution nucléophile : transformation en méthoxy-6 tétrazolobenzothiénopyridazine 7, F 240° (acétonitrile) avec le méthylate de sodium, en hydrazino-6 tétrazolobenzothiénopyridazine 8, F 260° (propanol) avec l'hydrazine et en azido-6 tétrazolobenzothiénopyridazine, F 262° (acide acétique) avec l'azoture de sodium. Ce dérivé qui peut également être synthétisé directement par substitution nucléophile de la dichloro-1.4 benzothiénopyridazine 2 avec l'azoture de sodium présente en infrarouge des bandes très caractéristiques du groupement azide : une bande très intense à 2 140 cm^{-1} et une bande faible à 2 220 cm^{-1}. Au contraire, les substitutions nucléophiles qui ont été tentées avec plusieurs réactifs (azoture de sodium, hydrazine, morpholine et thiourée) sur l'hydrazinochlorobenzothiénopyridazine 3 ont échoué par suite de l'effet électrodonneur du groupement hydraziné. Il en serait de même si le dérivé 6 présentait une structure azide à cause de l'effet électrodonneur défavorable de ce groupement dans le cas des réactions de substitution nucléophile.

Les microanalyses élémentaires des dérivés décrits ont donné des résultats en accord avec les pourcentages théoriques. Les résultats expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 12 octobre 1970.

(1) M. Robba, G. Doré et M. Bonhomme, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 245.

(2) M. Robba, G. Doré et M. Bonhomme, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 256.

(*Faculté de Pharmacie,*
1, *rue Vaubénard,*
14-*Caen,*
Calvados

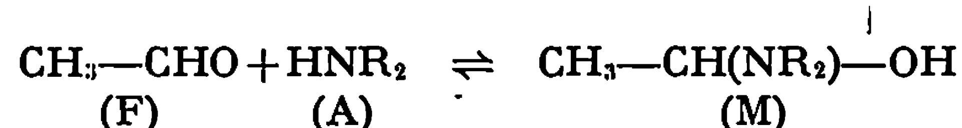
et *Laboratoire de Chimie,*
École Polytechnique,
17, *rue Descartes,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un mécanisme de l'aldolisation-crotonisation de l'acétaldéhyde catalysée par la morpholine.* Note (*) de MM. **Bernard Gaux** et **Philippe Le Hénaff**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'aldolisation-crotonisation de l'acétaldéhyde, catalysée par la morpholine, a montré la formation d'un intermédiaire, le morpholino-3 butanal. Un schéma réactionnel est proposé faisant intervenir également le composé d'addition de la morpholine sur le carbonyle.

L'intérêt de l'étude de l'aldolisation-crotonisation de l'acétaldéhyde n'est plus à démontrer et il suffit de rappeler, en particulier, les résultats des travaux de Broche et Gibert [1] sur la cinétique de l'aldolisation de l'acétaldéhyde en milieu basique et de ceux de Bell et Mc Tigue [2] qui ont étudié la nature des produits formés au cours de l'aldolisation. De notre côté, nous avons voulu préciser l'importance de ces réactions et le chemin qu'elles empruntent en étudiant plus spécialement l'action de la morpholine sur des solutions aqueuses d'acétaldéhyde, de crotonaldéhyde et de paraldol.

Un travail précédent [3] a montré que la morpholine forme dans un premier temps, avec l'acétaldéhyde, un composé monohydroxyéthylé suivant :



$$\underset{(F)}{CH_3{-}CHO} + \underset{(A)}{HNR_2} \rightleftharpoons \underset{(M)}{CH_3{-}CH(NR_2){-}OH}$$

Puis la composition du mélange évolue avec le temps et il apparaît dans le milieu réactionnel du crotonaldéhyde, de l'aldol, du sorbaldéhyde et des produits de condensation plus complexes du type $CH_3-(CH=CH)_n-CHO$ et du type paraldol. D'autre part, l'action de la morpholine sur des solutions aqueuses de crotonaldéhyde ou de paraldol conduit aux mêmes composés ainsi qu'à l'acétaldéhyde.

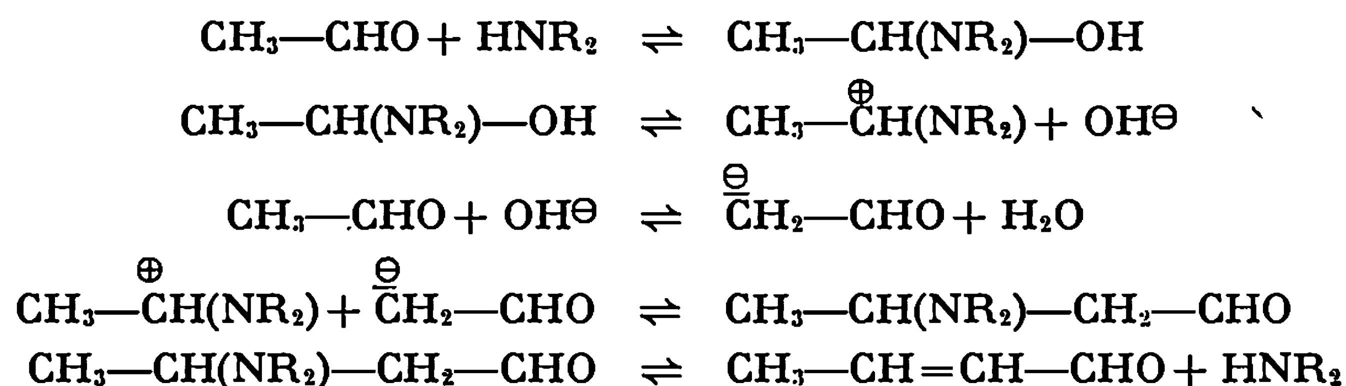
L'exploitation des résultats expérimentaux suggère la réversibilité de l'ensemble des réactions catalysées par la morpholine et la formation d'un composé d'addition de l'amine sur la double liaison du crotonaldéhyde, le morpholino-3 butanal, de formule $CH_3-CH(NR_2)-CH_2-CHO$ et de pK 7,3, que nous avons isolé sous forme de dinitro-2.4 phénylhydrazone. En solution aqueuse, le morpholino-3 butanal est instable et se décompose en crotonaldéhyde et amine :



$$CH_3{-}CH(NR_2){-}CH_2{-}CHO \rightleftharpoons CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO + HNR_2.$$

Afin d'avancer une hypothèse sur le mécanisme réactionnel, en phase aqueuse diluée, de l'aldolisation-crotonisation de l'acétaldéhyde catalysée par la morpholine, nous avons suivi la variation de concentration de différents composés identifiés, en fonction du temps, à partir des

mélanges initiaux suivants : (acétaldéhyde + morpholine), (crotonaldéhyde + morpholine), (paraldol + morpholine). L'examen des courbes expérimentales ainsi obtenues semble montrer que le morpholino-3 butanol joue le rôle d'intermédiaire entre l'acétaldéhyde et le crotonaldéhyde, et que sa formation s'explique en faisant intervenir le composé amino-hydroxyéthylé M très instable :



D'autre part, le crotonaldéhyde serait à l'origine du sorbaldéhyde en passant par un intermédiaire du type



que toutefois nous n'avons pas isolé. Enfin l'aldol pourrait se former, soit par la réaction



soit en admettant le mécanisme classique de la catalyse basique à partir de l'acétaldéhyde (4).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les concentrations des mélanges initiaux sont inférieures à 0,2 M en aldéhydes et en morpholine et les échantillons analytiques sont prélevés aux temps suivants : 3, 5, 10, 20 et 40 mn; 1, 2, 5, 10, 20 et 30 h. Après passage en milieu acide, un traitement des échantillons sur résines échangeuses de cations sépare les aldéhydes simples et les amines (morpholine et morpholino-3 butanal). Le morpholino-3 butanal est dosé par l'intermédiaire de la fonction carbonyle à l'aide du chlorhydrate d'hydroxylamine. Le crotonaldéhyde et le sorbaldéhyde sont dosés par spectrophotométrie ultraviolette à 223 et 281 mμ. Après séparation par distillation, l'acétaldéhyde est dosé par le chlorhydrate d'hydroxylamine. Enfin l'aldol est également dosé par le chlorhydrate d'hydroxylamine après extraction des autres aldéhydes présents par le benzène.

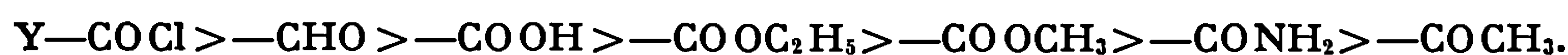
(*) Séance du 16 novembre 1970.
(1) A. BROCHE et R. GIBERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1953, p. 51; 1955, p. 131.
(2) R. P. BELL et P. T. MC TIGUE, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2983.
(3) B. GAUX et PH. LE HÉNAFF, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1093.
(4) *Organics Reactions*, 16, 1968, p. 5.

(*Laboratoire de Chimie textile et tinctoriale, Conservatoire National des Arts et Métiers,* 292, *rue Saint-Martin,* 75-*Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par spectroscopie et moments dipolaires de diènes conjugués du type* $CH_3—CH=CH—CH=CH—Y$. Note (*) de MM. **Yves Leraux** et **Édouard Vauthier**, présentée par M. Henri Normant.

Dans le cadre d'une étude de composés comportant le système diénique dont les premiers travaux ont porté sur des cétones α, γ-diéthyléniques [(1), (2)], il nous a paru intéressant d'aborder des composés du type $R—CH=CH—CH=CH—Y$ dans lesquels Y est un groupe fonctionnel carboné. Nous avons envisagé les cas suivants : $Y = —CHOH—CH_3$, $COCH_3$, CHO, COOH, COCl, $CONH_2$; $COOCH_3$, $COOC_2H_5$. Certains auteurs ont déjà utilisé la résonance magnétique nucléaire pour l'étude de composés voisins (3). Certaines études plus anciennes apportent un certain nombre d'éléments théoriques intéressants [(4) à (7)]. Nous avons pensé que la mesure des moments dipolaires en solution, de ces composés pouvait compléter les techniques spectroscopiques habituelles : infrarouge, ultraviolet, RMN. L'ensemble des résultats obtenus pour toutes les mesures physiques permet de donner un classement des différents groupes fonctionnels Y en même temps que d'apporter un certain nombre de données expérimentales permettant par le calcul d'accéder à la structure de ces composés.

Les résultats concernant les spectres RMN sont rassemblés dans le tableau I. Le système constitué par les protons de la chaîne diénique est du type $ABCDX_3$. Seuls ont pu être attribués avec certitude les signaux des protons $H_\alpha H_\beta$. Quelle que soit la nature du groupe Y, les signaux sont toujours dans l'ordre $\delta H_\beta > \delta H_\gamma$, $\delta H_\delta > H_\alpha$. Ce déplacement important du proton H_β vers les champs faibles, conduit à attribuer au carbone en β du groupe Y la densité électronique la plus faible dans la chaîne diénique. Cet effet de conjugaison peut être comparé pour les différents groupes et conduit au classement,



Un autre classement effectué à partir du déplacement chimique du proton H_α permet de caractériser la contribution de l'anisotropie diamagnétique du groupe Y. Ce classement est le suivant :



Le tableau II rassemble les données relatives à l'étude de ces composés par spectroscopie ultraviolette. Les longueurs d'onde d'absorption maxi-

TABLEAU I.

Signaux RMN des composés $CH_3—\underset{\delta}{C}H=\underset{\gamma}{C}H—\underset{\beta}{C}H=\underset{\alpha}{C}H—Y$.

Solvant : CCl_4.

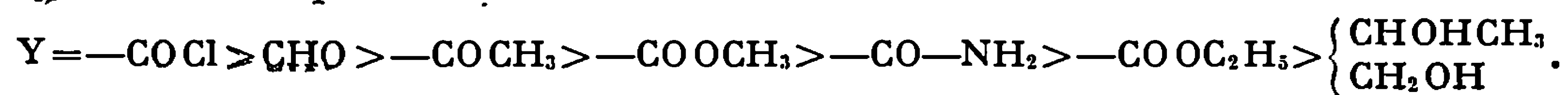
Y.	H_α.	H_β.	$H_\gamma H_\delta$.	CH_3.
$—CHOH—CH_3$...		Non analysable		Doublet $\delta = 1{,}8.10^{-6}$ J = 6 Hz
—CHO..........				Doublet $\delta = 1{,}8.10^{-6}$ J = 6 Hz
$—CO—CH_3$.......	Doublet $\delta = 5{,}9.10^{-6}$ J = 16 Hz	Multiplet $\delta = 7.10^{-6}$	Multiplet $\delta = 6{,}05.10^{-6}$	Doublet $\delta = 1{,}8.10^{-6}$ J = 6 Hz
—COOH........	Doublet $\delta = 5{,}81.10^{-6}$ J = 16 Hz	Multiplet $\delta = 7{,}41.10^{-6}$	Multiplet $\delta = 6{,}25.10^{-6}$	Doublet $\delta = 1{,}83.10^{-}_{9}$ J = 6 Hz
—CO—Cl.........	Doublet $\delta = 6.10^{-6}$ J = 16 Hz	Multiplet $\delta = 7{,}45.10^{-6}$	Multiplet $\delta = 6{,}35.10^{-6}$	Doublet $\delta = 1{,}95.10^{-6}$ J = 6 Hz
$—CO—NH_2$.......	Doublet $\delta = 6{,}05.10^{-6}$ J = 16 Hz	Multiplet $\delta = 7.10^{-6}$	Multiplet $\delta = 6{,}10.10^{-6}$	Doublet $\delta = 1{,}75.10^{-6}$ J = 6 Hz
$—COOCH_3$......	Doublet $\delta = 5{,}7.10^{-6}$ J = 16 Hz	Multiplet $\delta = 7{,}15.10^{-6}$	Multiplet $\delta = 6{,}2.10^{-6}$	Doublet $\delta = 1{,}85.10^{-6}$ J = 6 Hz
$—COOC_2H_5$......	Doublet $\delta = 5{,}68.10^{-6}$ J = 16 Hz	Multiplet $\delta = 7{,}16.10^{-6}$	Multiplet $\delta = 6{,}16.10^{-6}$	Doublet $\delta = 1{,}86.10^{-6}$

TABLEAU II.

Données ultraviolettes relatives aux composés $CH_3—CH=CH—CH=CH—Y$.

Y.	λ_{max} EtOH (mμ).	ε.	λ_{max} $CHCl_3$ (mμ).	λ_{max} cyclohexane (mμ).
$—CHOH—CH_3$......	227	27 000	–	228
—CHO............	272	34 000	272	261
$—CO—CH_3$.........	271	22 500	272	262
—COOH...........	253	30 000	259	–
—COCl............	–	30 000	275	272
$—CONH_2$..........	255,5	35 500	257	–
$—COOCH_3$.........	258	30 000	258,5	252,5
$—COOC_2H_5$........	254,5	33 000	258	252,5

male sont données pour trois solvants. Le classement des groupes Y est fait avec les données du spectre dans l'éthanol. Le critère utilisé est la contribution à l'effet bathochrome sur la première transition $\Pi \rightarrow \Pi^*$ du système diénique observée. Il conduit à :



$$Y = —COCl > CHO > —COCH_3 > —COOCH_3 > —CO—NH_2 > —COOC_2H_5 > \left\{ \begin{matrix} CHOHCH_3 \\ CH_2OH \end{matrix} \right. .$$

TABLEAU III.

Principales bandes d'absorption infrarouge des composés $CH_3—CH=CH—CH=CH—Y$.

Y.	ν—Y (cm⁻¹).	ν >C=C< (cm⁻¹).	ν >C=C< H H (cm⁻¹).
—CH_2OH	3340	–	987
—CHOH—CH_3	3350	–	990
—CHO	1690	1640 1600	986 1007
—CO—CH_3	1666	1645 1595	995
—COOH	1697	1645 1623	1000
—COCl	1760	1645 1595	996 1024
—CO—NH_2	1658	1638 1609	990
—$COOCH_3$	1723	1650 1620	1000
—$COOC_2H_5$	1706	1644 1618	997

La valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale est en accord avec une géométrie *trans-s-trans* de la molécule. Cette géométrie est confirmée par les spectres RMN d'une part, et par les données infrarouges d'autre part. Les principales fréquences d'absorption observées sont données dans le tableau III. On y trouve une bande intense entre 990 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} pour les bandes de déformation hors du plan —CH=CH— *trans*.

TABLEAU IV.

Moments dipolaires en solution (C_6H_6) *des composés* $CH_3—CH=CH—CH=CH—Y$.

Y.	μ (D).	Y.	μ (D).
—CHOH—CH_3	2,76	$CONH_2$	3,52
—CHO	3,96	$COOCH_3$	2,95
—$COCH_3$	2,96	$COOC_2H_5$	3,00
COOH	2,58	CH_2OH	2,52
COCl	4,40		

Enfin la mesure des moments dipolaires effectuée en solution dans le benzène en utilisant la méthode de calcul de Halverstadt et Kumler [8] conduit aux résultats donnés dans le tableau IV. Le classement des groupes Y dans l'ordre des valeurs décroissantes du moment dipolaire est moins net que par les techniques spectroscopiques. L'erreur expéri-

mentale est en effet plus importante. Cependant il reste en accord avec les résultats des autres techniques et avec une étude semblable entreprise dans une autre série (9),



$$Y = CO{-}Cl > CHO > CONH_2,\ COOC_2H_5,\ COCH_3,\ COOCH_3 > CHOH{-}CH_3 > COOH > CH_2OH.$$

Quelle que soit la méthode de mesure utilisée, le groupe COCl et le groupe CHO donnent les effets les plus importants quand ils sont conjugués avec le système diénique. Ils entraînent une polarisation de la molécule particulièrement accentuée au niveau des deux carbones en α et β et semblent par contre affecter très peu l'extrémité de la chaîne. Une étude plus complète portant sur des molécules substituées dans la chaîne diénique permettra de préciser ces effets.

(*) Séance du 28 octobre 1970.

(1) Y. Leraux et P. Chaquin, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 133-144.
(2) Y. Leraux, *Ann. Chimie*, 3, 1970, p. 209-220.
(3) G. J. Martin et coll., *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1004.
(4) Wiley, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1989.
(5) J. A. Edwige et L. M. Jackmann, *Proc. Chem. Soc.*, 1959, p. 89.
(6) D. F. Koster et A. Danti, *J. Phys. Chem.*, 1965, p. 486.
(7) Bishop-Musher, *Mol. Phys.*, 1962, p. 621.
(8) Halverstadt et Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1952, p. 2988.
(9) J. P. Morizur et Y. L. Pascal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2296.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des 11-tungstoantimoniate (III) et bismuthate (III)*. Note (*) de M. **Pierre Souchay**, Mlle **Monique Leray** et M. **Gilbert Hervé**, présentée par M. Georges Chaudron.

En vue de rechercher les relations entre les propriétés des hétéropolyanions et la nature de l'hétéroatome, nous avons préparé deux nouveaux 11-tungstohétéropolyanions avec Sb^{III} et Bi^{III} et précisons leurs principales propriétés.

Les tungstates donnent, avec les éléments de la colonne V_B, de nombreux hétéropolyanions, bien connus si ces éléments sont au nombre d'oxydation V, mais peu connus s'ils sont au nombre d'oxydation III. Gibbs [1], puis Rosenheim et Wolff [2] ont préparé quelques composés avec P^{III}, As^{III} et Sb^{III}. On connaît peu de choses sur les deux premiers; avec le dernier, deux composés correspondant à des rapports W/Sb de 9 et 2,5 ont été isolés. Seuls Rogers et Smith [3] ont envisagé l'existence de composés avec Bi^{III} et préparé un produit à rapport W/Bi de 2,25, mais leurs contrôles de pureté manquent de rigueur. C'est pourquoi nous avons repris l'étude des composés de Sb^{III} et Bi^{III}.

Le titrage d'une solution de tungstate de sodium à pH 4,7 (tampon acétique) par Sb^{III} donne, en portant la densité optique en fonction du rapport Sb/W, une courbe (*fig.* 1 *a*) présentant une cassure pour un rapport 1/11 indépendant de la longueur d'onde et une autre pour un rapport variant de 1/7,5 à 1/9 suivant λ. Dans le cas de Bi^{III}, la courbe $d = f(\mathrm{Bi/W})$ présente un changement de pente pour des rapports de 1/11 à 1/11,5. Ces constatations permettent d'envisager l'existence de deux hétéropolyanions à rapport Sb^{III} ou $Bi^{III}/W = 1/11$.

Une solution contenant 8,1 g de Sb_2O_3 dissous dans 65 ml de HCl concentré (11,8 M) est ajoutée à une solution de 200 g de Na_2WO_4, $2H_2O$ dans 200 ml d'eau préalablement portée à l'ébullition. On ajoute dans le mélange obtenu, légèrement jaune, et à chaud, 40 g de $NaNO_3$ cristallisé, puis acidifie jusqu'à pH 3. Au cours du refroidissement, le sel de sodium de l'hétéropolyanion se dépose sous forme d'aiguilles blanches. Le sel de potassium est obtenu par addition de KCl cristallisé aux solutions du sel de sodium.

Pour le composé du bismuth, il est nécessaire d'opérer en solution diluée et tamponnée (tampon acétique de pH 4) afin d'éviter une précipitation

locale due à l'hydrolyse de Bi^{III}. Une solution contenant 22 g de $Bi(NO_3)_3, 5H_2O$ dissous dans 60 ml de HNO_3 11 M et diluée à 200 ml est ajoutée progressivement à 500 ml d'une solution de tungstate de sodium 1 M portée à l'ébullition et tamponnée par 200 ml de tampon acétique 4 M. La solution obtenue, légèrement jaune, est maintenue à l'ébullition pendant 2 h. Après refroidissement, l'addition de 50 g de KNO_3 cristallisé permet de précipiter le sel de potassium, obtenu pur après recristallisation. Le sel de sodium est obtenu bien cristallisé en laissant refroidir le mélange initial après l'avoir concentré à 400 ml environ.

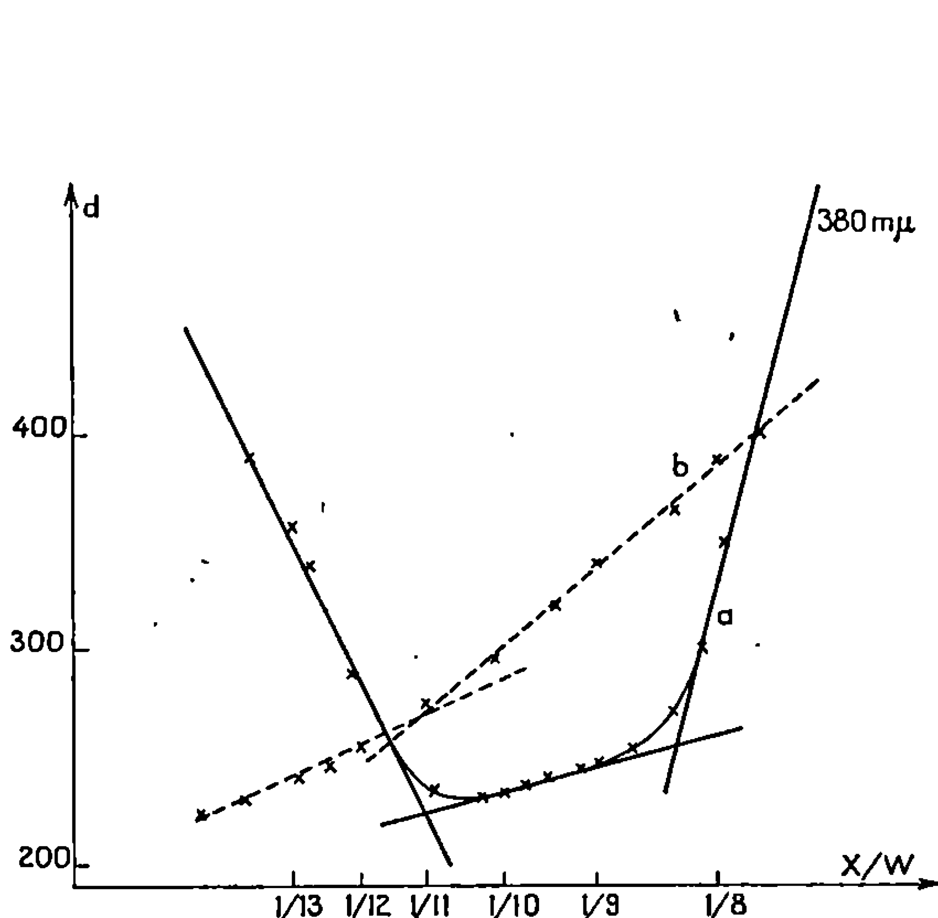


Fig. 1.

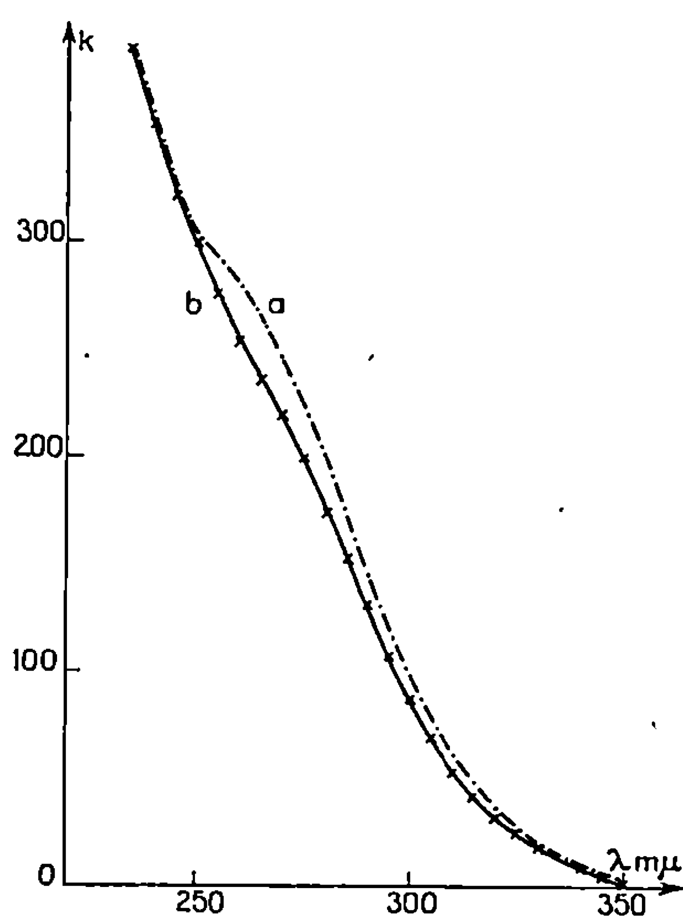


Fig. 3.

Le tungstène est dosé par gravimétrie après précipitation par la cinchonine et calcination. Le potassium et le sodium sont dosés par spectrophotométrie de flamme. Le bismuth et l'antimoine sont dosés polarographiquement en milieu NaOH 2 M + tartrate 0,25 M sur les vagues $Bi^{III} \rightarrow Bi(Hg)$ et $Sb^{III} \rightarrow Sb^{V}$ dont les $E_{1/2}$ dans ce milieu sont respectivement — 1 et — 0,45 V. L'eau de cristallisation est évaluée par thermogravimétrie.

Plusieurs analyses ont donné des rapports W/Sb ou Bi compris entre 10,85 et 11,15 et K ou Na/Sb ou Bi voisins de 6, la quantité d'eau étant d'environ 24 moles par mole d'hétéropolyanion.

Les solutions d'acide sont obtenues à partir des sels de sodium par passage sur résine acide amberlite I. R. 120/H/ANAL. La courbe de titrage instantané par la soude, identique pour les deux acides, montre un point d'équivalence pour 6 OH^-/Sb ou Bi (*fig.* 2 *a*). A l'équilibre, les courbes présentent chacune deux points d'équivalence : le deuxième, pour 22 OH^-/Sb ou Bi correspond à la destruction totale des hétéropolyanions;

le premier est inchangé pour Bi (6 OH^-/Bi, *fig.* 2 *b*); par contre, il est déplacé à environ 4,5 OH^-/Sb pour le composé de l'antimoine (*fig.* 2 *c*), la déformation de la courbe de titrage et la coloration jaune des solutions correspondantes indiquant la formation d'un autre composé dans cette zone.

Ces courbes de tirage permettent d'envisager pour les acides la formule $(XW_{11}O_{38}H)H_6$, en accord avec l'analyse des sels qui indique 6 K ou Na

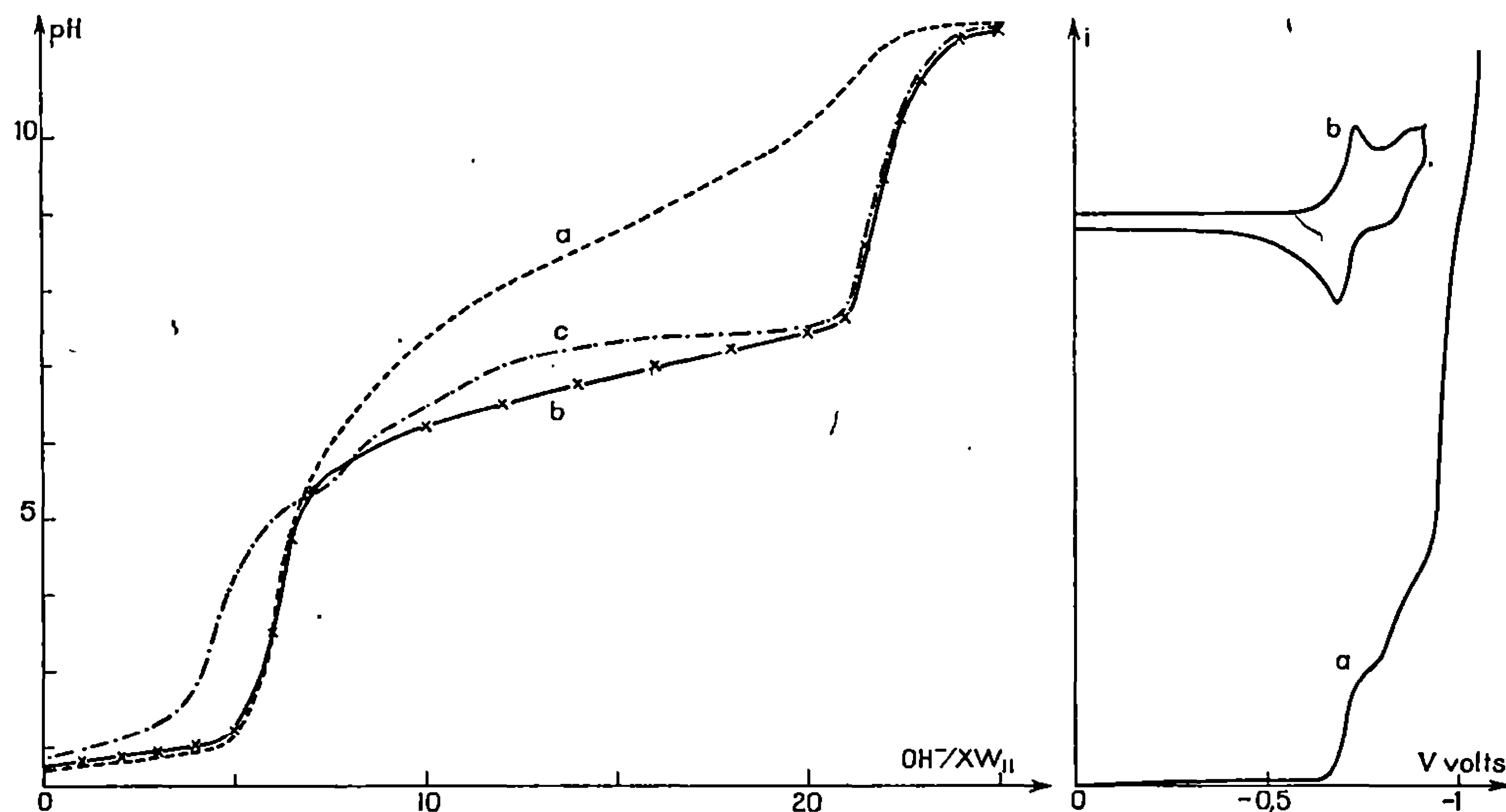
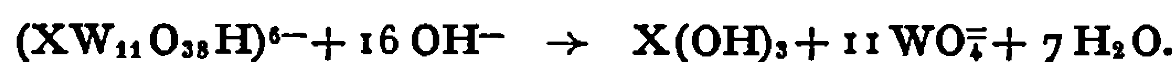


Fig. 2. Fig. 4.

par ion. La réaction de destruction totale des hétéropolyanions étudiés s'écrit donc :



$$(XW_{11}O_{38}H)^{6-} + 16\,OH^- \rightarrow X(OH)_3 + 11\,WO_4^{=} + 7\,H_2O.$$

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet (entre 230 et 350 mμ) montrent que l'absorption décroît continuellement en fonction de la longueur d'onde avec un épaulement vers 260 mμ plus prononcé pour SbW_{11} (*fig.* 3 *a*) que pour BiW_{11} (*fig.* 3 *b*). Les polarogrammes, très voisins pour les deux hétéropolyanions, présentent trois vagues cathodiques dont les $E_{1/2}$ à pH 4,6 sont — 0,70, — 0,85 et — 0,95 V par rapport à l'électrode à calomel saturée (*fig.* 4 *a*). Ces potentiels de demi-vague sont des fonctions décroissantes du pH. La comparaison de ces polarogrammes avec ceux d'autres composés de la série 11-tungstique tels que SiW_{11}, PW_{11} (4) et GeW_{11} montre que les deux premières vagues correspondent à des stades successifs de réduction de deux électrons par ion, la troisième ayant une hauteur variable correspondant à 4 ou 6 *e*.

Les polarogrammes oscillographiques réalisés à pH 4,6 pour une zone de balayage allant de 0 à — 0,8 V et une vitesse de 1 $V.s^{-1}$ montre que la première vague est réversible, les deux pics anodique et cathodique étant

séparés d'environ 30 mV. La deuxième vague, de même qu'en polarographie classique, est peu nette.

La réaction des 11-tungstohétéropolyanions avec divers cations métalliques, étudiée notamment par Weakley et Malik ([5]) et Tourné ([6]), a permis de conclure à la formation générale d'hétéropolyanions mixtes $XW_{11}M$ (M étant un ion métallique). Des composés analogues ont été mis en évidence dans les séries molybdiques, notamment pour le système fer-molybdosilicate ([7]). L'addition de Fe^{3+} à SbW_{11} ou BiW_{11} a été étudiée à pH 4,6 (tampon acétique). Les solutions, jaune pâle pour des rapports Fe^{3+}/SbW_{11} ou $BiW_{11} \leq 1$, sont rouges orangées au-delà (coloration du complexe acétique de Fe^{3+}). La courbe spectrophotométrique présente une cassure pour un rapport 1. Il y a donc formation des hétéropolyanions mixtes $SbW_{11}Fe$ et $BiW_{11}Fe$ dont les sels de potassium sont obtenus par addition de KCl cristallisé à des mélanges équimolaires de Fe^{3+} et SbW_{11} ou BiW_{11}. Les deux hétéropolyanions étudiés ont donc un comportement analogue à celui des 11-tungstohétéropolyanions connus.

L'action de Sb^{III} ou Bi^{III} sur SbW_{11} et BiW_{11} est lente contrairement à l'action de Fe^{3+}. Les premiers résultats indiquent toutefois qu'il y a addition de Sb^{III} ou Bi^{III} suivant un mécanisme complexe dont l'étude est en cours.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

([1]) GIBBS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 7, 1885, p. 317.
([2]) ROSENHEIM et WOLFF, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 64, 1930, p. 193.
([3]) ROGERS et SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 26, 1904, p. 1474.
([4]) SOUCHAY et TÉZÉ, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 804.
([5]) WEAKLEY et MALIK, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 2935.
([6]) TOURNÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1124.
([7]) CHAPUS et MASSART, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1860.

(Laboratoire de Chimie IV,
Faculté des Sciences de Paris,
Laboratoire associé au CNRS n° 146,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Association par liaison hydrogène des halogéno-1 alcynes-1 avec le phénol ; étude particulière du système iodo-1 pentyne-1 et phénol en solution dans* CCl_4. Note (*) de MM. **Guy Sellier** et **Bruno Wojtkowiak**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est bien connu qu'un donneur de proton peut s'associer par liaison hydrogène sur les atomes d'halogène et les systèmes d'électrons π [1]. L'iodo-1 pentyne-1 possède ces deux sites accepteurs, il sera donc intéressant d'étudier la structure et l'énergie d'association de ce composé en présence du phénol.

En solution diluée dans CCl_4, nous avons montré par la méthode de Job que le complexe formé est du type 1-1. Puis nous avons déterminé la constante d'équilibre de formation du complexe en utilisant une méthode proposée par l'un d'entre nous, en nous limitant aux deux premiers termes de son équation [2]. Nous avons mesuré également les constantes d'équilibre des associations phénol-iodopentane et phénol-alcynes-1 (pentyne-1, hexyne-1, heptyne-1). L'énergie de ces trois liaisons hydrogène a été calculée selon la méthode proposée par les auteurs [3]. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

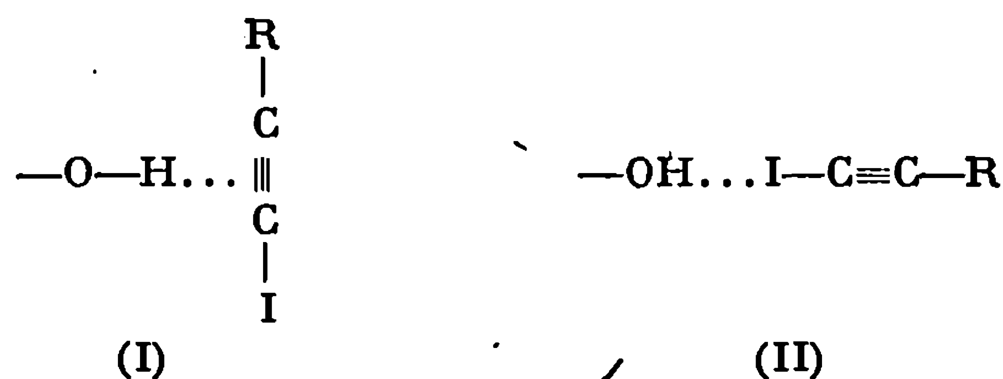
TABLEAU I.

Accepteurs de proton.	$\Delta\nu$ (OH) (cm^{-1}).	K_c (*) ($l.mole^{-1}$).	$-\Delta H_p$ ($kcal/mole^{-1}$).
(1) 1-iodopentane	72	0,27	4,85
(2) Pentyne-1 (alcynes-1)	95	0,50	5,85
(3) Iodo-1 pentyne-1	82	0,34	5,70

(*) A ± 10 %.

La valeur du déplacement de fréquence $\Delta\nu$(OH) du phénol dans le complexe de l'iodo-1 pentyne-1 est située entre celle du pentyne-1 et du 1-iodopentane; cette seule donnée ne permet pas d'établir avec certitude le site de fixation du proton, d'autant plus que les dérivés halogénés se prêtent à l'inversion de la règle de Badger [4] qui rend plus difficiles les essais d'interprétation. Les erreurs faites sur les faibles valeurs de K_c du tableau I sont également un obstacle dans le choix du site basique accepteur du proton. On pourrait même penser au vu des deux valeurs obtenues avec les dérivés iodés que l'atome d'iode est le site accepteur de protons dans ces deux molécules, ce qui serait en contradiction avec nos déterminations de charges nettes portées par les atomes de ces deux composés [5]. Ces calculs ont montré en effet, que si l'iode des 1-iodoalcanes peut fixer un proton pour former un lien hydrogène, il est difficile par contre d'imaginer une telle association avec l'iode « acétylénique vrai » qui possède au contraire un caractère accepteur d'électron prononcé. On envisage donc dans les iodo-1 alcynes-1 une fixation du phénol sur le groupement éthynyle, ce qui semble

être confirmé par les valeurs de ΔHp du tableau I ($\Delta Hp_2 \sim \Delta Hp_3 \neq \Delta Hp_1$). Entre les deux structures possibles, seule la représentation (I) serait à retenir.



(I) (II)

Quoique l'existence simultanée de ces deux complexes [avec un faible pourcentage de (II)], ne soit pas à rejeter *a priori*. Une preuve complémentaire nous est fournie par l'étude du système en dipolmétrie d'après la méthode de Gomel ([6]). La détermination expérimentale du moment dipolaire du système phénol-iodo-1 pentyne-1 en solution apolaire permet d'évaluer la contribution des deux formes (I) et (II) selon la relation

$$\mu^2_{\text{expérimental}} = P_1 (\mu_I)^2 + P_2 (\mu_{II})^2, \quad \text{avec} \quad P_1 + P_2 = 1,$$

μ_I et μ_{II} sont les moments dipolaires calculés des complexes (I) et (II).

D'après les résultats obtenus,

$$\mu_I = 1{,}52 \text{ D}, \quad \mu_{II} = 2{,}07 \text{ D}, \quad \mu_{\text{expérimental}} = 1{,}55 \text{ D},$$

seul le complexe de structure (I) serait présent.

Cette conclusion illustre l'intérêt des valeurs de ΔHp pour établir le site de fixation du proton quand deux possibilités sont offertes.

Pour confirmer la spécificité des ΔHp, nous avons étudié les associations entre le phénol et divers composés halogénés (tableau II).

TABLEAU II.

Accepteurs de protons.	$\Delta\nu$ (OH) (cm^{-1}).	$-\Delta Hp$ (kcal.mole^{-1}).
1-chlorobutane	58	4,21
1-chloropentane	58	4,21
Chlorocyclohexane	62	4,25
Chloro-1 pentyne-1	62	4,45
1-bromobutane	67	4,23
1-bromopentane	68	4,70
Bromocyclohexane	70	4,10
Bromo-1 pentyne-1	69	4,70
1-iodobutane	75	4,22
1-iodopentane	72	4,85
Iodocyclohexane	82	4,60
Iodo-1 pentyne-1	82	5,70
Pentyne-1 alcynes-1	~95	5,80-5,90

La caractéristique des valeurs de ΔH_p dans la détermination du site est selon ces résultats remarquablement confirmée, alors qu'il est très difficile de résoudre ce problème à partir de $\Delta\nu(OH)$ ou des valeurs de K_c [7]. En étendant le problème aux associations moléculaires phénols-dérivés halogénés saturés et acétyléniques, on peut affirmer que les iodo-1 alcynes-1 donnent des complexes du type (I); en revanche, les complexes obtenus à partir des composés acétyléniques chlorés et bromés seraient du type (II), ce qui est en parfait accord avec les résultats du calcul de charges rapportés précédemment [5].

(*) Séance du 16 novembre 1970.

(1) G. C. Pimentel et A. L. Mc Clellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman and Co. San Franscisco, 1960.

(2) B. Wojtkowiak, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 24.

(3) G. Sellier et B. Wojtkowiak, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 936.

(4) G. Sellier et B. Wojtkowiak, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 75.

(5) G. Sellier et B. Wojtkowiak, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1269.

(6) B. Castagna et M. Gomel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 8, 1969, p. 2691.

(7) G. Sellier, *Thèse*, Nantes, 1970.

(8) P. Pineau, *Thèse*, Bordeaux, 1961.

(*Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,*
Faculté des Sciences,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure du coefficient de self-diffusion dans les liquides par spectrométrie de masse.* Note (*) de MM. **Antoine Martos, Jean F. Régnier** et **François Ribard**, présentée par M. Georges Champetier.

Cette nouvelle méthode utilise la technique du tube capillaire mais l'analyse du corps diffusant est faite par spectrométrie de masse et non par comptage radioactif. La perturbation résultant de l'introduction du capillaire est sans importance pour les calculs et les mesures se font d'une manière continue. Les résultats auxquels on parvient sont comparables à ceux obtenus par les autres techniques.

On suppose que le liquide contenu à l'intérieur d'un capillaire rectiligne obéit à la loi de Fick. Dans le capillaire la concentration

$$C = \varphi(x, t) = f(x).g(t)$$

et le coefficient de self-diffusion D satisfont à [(1), (2)] :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Le capillaire de volume v est rempli d'une solution marquée et plongé dans une grande quantité de liquide non marqué de même nature et de volume V. On distingue les substances marquées et non marquées par des substitutions isotopiques entraînant des différences de masses, sans pour cela que la variété isotopique choisie soit forcément radioactive. La concentration du produit marqué dans le capillaire diminue au cours du temps et obéit aux conditions aux limites suivantes :

$C = C_0$: quel que soit x entre 0 et a (a, longueur du capillaire) au temps $t = 0$;
$C = 0$: pour $x = a$ à la même époque;
$C = C_\infty$: lorsque t tend vers l'infini pour toute valeur de x.

La concentration moyenne en produit marqué dans le liquide entourant le capillaire est, au cours du temps, donnée par

$$C = C_\infty - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{vB}{V\left[(n+1)\frac{\pi}{2} + \theta_n\right]} \exp\left[\left[(2n+1)\frac{\pi}{2a} + \frac{\theta_n}{a}\right]^2 Dt\right] \sin\left[(2n+1)\frac{\pi}{2} + \theta_n\right],$$

où D est le coefficient de diffusion et B une constante. On peut montrer que θ_n est négligeable devant $(2n+1)\pi/2$ et que très sensiblement :

$$C = C_\infty\left[1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left[-(2n+1)^2\frac{\pi^2 Dt}{4a^2}\right]\right].$$

Pratiquement on détermine D en calculant la tangente à la courbe C(*t*), soit

$$\frac{dc}{dt}=\frac{2C_{\infty}D}{a^2}\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left[-(2n+1)^2\frac{\pi^2Dt}{4a^2}\right].$$

Le produit marqué est introduit dans un capillaire en verre de 4 cm de long et 0,8 mm de diamètre, il est plongé dans le liquide non marqué. L'ensemble est placé dans un thermostat pourvu d'une agitation magnétique lente.

Une sonde fine extrait d'une manière continue la vapeur en équilibre dans le liquide à la température du thermostat. Elle est reliée à la source d'un spectromètre de masse.

La concentration en produit marqué est mesurée en comparant un pic relatif au produit marqué à un pic du produit non marqué. Ce dernier doit avoir une hauteur h constante. Au temps t le pic du produit marqué a la hauteur h^* ; la concentration est

$$C=\frac{h^*}{h}S,$$

où S est la sensibilité relative du spectromètre pour les liquides considérés (sensibilité relative pour deux pics donnés). Toutes les 5 mn on repère h^*. On détermine C_{∞} par le calcul ou expérimentalement.

Le coefficient de self-diffusion de CD_3OD dans CH_3OH a été déterminé. Les mesures sont effectuées 30 mn après immersion du capillaire, temps au bout duquel un régime stationnaire est atteint.

La courbe C(*t*) ne présente qu'une légère courbure. Elle permet de connaître la concentration à un instant arbitraire; D est donc obtenu sans avoir à tenir compte des perturbations initiales.

Le tableau ci-dessous donne les résultats dans le cas du tétradeutérométhanol diffusant dans le méthanol.

TABLEAU.

(Le coefficient de self-diffusion est donné en $cm^2/s.10^{+5}$.)

Température (°C).	D.	*Voir* (¹).
15	1,92	1,9333
20	2,13	–
25	2,33	2,32
30	2,52	2,515

La concordance avec les résultats obtenus par comptage radioactif est excellente.

Les avantages de cette méthode sont sa grande rapidité (2 h) et son insensibilité aux erreurs provenant de l'introduction du capillaire dans le liquide de diffusion.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) J. A. ANDERSON et K. SADDIGTON, *J. Chem. Soc.*, 5, 1949, p. 381.
(2) J. H. WANG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 510.
(3) R. E. RATHBUM et A. L. BABB, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1072.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie structurale,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier,*
Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Intérêt de l'ionisation négative de surface pour l'analyse isotopique ou la détection d'éléments à électroaffinité élevée.* Note (*) de

MM. **Jean-Claude Blais, Alain Brunot, Maurice Cottin,** Mlle **Marie-Hélène Ducroquet,** MM. **Bernard Gitton** et **Christian Martiens,** présentée par M. Georges Champetier.

La formation d'ions négatifs par ionisation d'éléments à forte électroaffinité sur une surface à faible travail de sortie peut être utilisée comme mode d'ionisation pour les analyses isotopiques ou la détection d'éléments effectuées par spectrométrie de masse.

Un atome présent à la surface d'un solide peut, dans certaines conditions, se désorber sous la forme d'ion positif ou d'ion négatif. Ce processus est appelé ionisation de surface. L'émission d'ions positifs ou négatifs suit la loi de Saha-Langmuir :

$$K^{\pm} = \frac{N^{\pm}}{N_0} = \frac{\omega^{\pm}}{\omega_0} e^{\frac{-\Delta E \pm \Phi}{kT}}, \qquad (1)$$

dans laquelle le signe + correspond à l'ionisation positive et le signe — à l'ionisation négative, $N^{\pm}$ le nombre d'ions formés à partir du nombre N_0 d'atomes présents sur la surface, ΔE étant égal à + I (potentiel d'ionisation de l'élément) dans le cas de l'ionisation positive et à — A (électroaffinité de l'élément) dans le cas de l'ionisation négative, Φ le travail de sortie de la surface dont la température est T; $\omega^{\pm}$, ω_0 les fonctions de partition des ions positifs et négatifs et des atomes; k la constante de Boltzmann.

Lorsque ce n'est plus un atome, mais une molécule qui frappe la surface ionisante plusieurs possibilités peuvent se présenter : dissociation thermique de la molécule, ionisation positive ou négative des fragments, adsorption. Il est donc nécessaire que la température de la surface soit suffisante pour permettre la dissociation de la molécule. Dans le cas de l'ionisation négative, la détermination de K^- en fonction de $1/T$ permet de calculer une électroaffinité apparente A′ qui est donnée par la relation

$$A' = A - D + Q_f, \qquad (2)$$

A étant l'électroaffinité du fragment ionisé négativement, D l'énergie de dissociation de la molécule et Q_f l'énergie d'adsorption de l'autre fragment sur la surface. Il faut remarquer d'après la relation (1) que selon que le facteur $(-\Delta E \pm \Phi)$ est positif ou négatif, $K^{\pm}$ croît ou décroît avec $1/T$.

La relation (1) montre que les éléments dont le potentiel d'ionisation est faible auront une probabilité importante d'être émis sous forme d'ions positifs à partir de surfaces ayant un grand travail de sortie. Aussi ce mode d'ionisation est-il habituellement utilisé pour les éléments ayant un potentiel d'ionisation inférieur à 6,5 eV environ (alcalins, alcalino-terreux,

terres rares, etc.) avec, par exemple, des filaments de tungstène, de rhénium ou d'iridium ($\Phi_W = 4{,}25$ eV, $\Phi_{Re} = 4{,}7$ eV, $\Phi_{Ir} = 5{,}2$ eV).

La loi de Saha-Langmuir indique que l'émission d'ions négatifs est d'autant plus grande que l'électroaffinité de l'élément est plus élevée et qu'il est possible d'utiliser des surfaces ayant un travail de sortie plus faible. Ce mode d'ionisation devrait donc convenir aux halogènes et aux éléments de la colonne de l'oxygène, si on peut disposer de surfaces à faible travail de sortie. Il a été jusqu'ici utilisé principalement pour déterminer les électroaffinités d'éléments, soit à l'aide de la méthode du magnétron ([1]), soit en mesurant par spectrométrie de masse le rapport N^+/N^- observé avec un même filament ([2]). La bonne efficacité de l'ionisation de molécules halogénées sur des filaments de tungstène thorié ($\Phi_{W_{th}} = 2{,}8$ eV) observée par Persky, Greene et Kupperman ([3]) leur a permis de suggérer l'utilisation de cette technique pour la détection de faisceaux moléculaires halogénés. White ([4]) indique que la source à filament chaud pourrait être utilisée pour ioniser négativement les éléments ayant une grande électroaffinité; cependant, il ne semble pas que ce mode d'ionisation ait été utilisé avec succès jusqu'ici pour effectuer des analyses isotopiques ou pour détecter par spectrométrie de masse certains éléments.

Afin de déterminer l'intérêt analytique de l'ionisation négative de surface, nous avons mesuré les spectres de masse négatif obtenus à partir de différentes molécules sur filament d'iridium thorié dont le travail de sortie est voisin de 2,8 eV. Ces mesures ont été effectuées avec un spectromètre de masse « Atlas » CH 3 muni d'une source thermoionique à un seul filament. Les charges négatives émises par le filament (ions et électrons) sont extraites par un champ électrique suffisamment important (250 V/cm) pour que l'émission soit limitée par le pouvoir émissif du filament et non pas par la charge d'espace régnant en son voisinage. En outre, un champ magnétique parallèle à l'axe de la fente d'extraction donne aux électrons une trajectoire cycloïdale qui permet de les collecter sur la paroi latérale de la chambre d'ionisation alors que les ions négatifs ne sont pratiquement pas déviés. Cette précaution est indispensable; en effet, le courant électronique est très intense (il peut atteindre 10 mA) et l'extraction des électrons perturbe le faisceau d'ions et diminue très notablement le pouvoir de résolution du spectromètre de masse.

Les principaux résultats obtenus sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Élément.	A (eV).	Molécules (*).	Ions observés.	K^-.
Se	2,2	SeH_2	Se^-, SeH^-	10^{-4}
S	2,0	CS_2	S^-	10^{-4}
O	1,45	O_2	O^-	10^{-8}
H	0,75	H_2	H^-	10^{-8}

(*) Pour faciliter l'évaluation du coefficient K^-, nous n'avons utilisé que des molécules gazeuses à la température ordinaire. Cependant, l'ionisation négative de surface, comme l'ionisation positive, n'est vraiment intéressante que pour les composés solides.

Les valeurs du coefficient K^- ont été déterminées à partir de l'intensité des ions Cl^- observés dans CCl_4 en prenant $K^- = 10^{-3}$, valeur obtenue par Persky, Grenne et Kupperman [3] sur tungstène thorié. Elles ne sont qu'approximatives du fait que la température du filament n'était pas déterminée d'une manière précise et qu'il n'était pas certain que les molécules introduites dans la source d'ions soient totalement dissociées sur le filament. Il semble cependant que même pour un élément comme H, dont l'électroaffinité n'est que de 0,75 eV, il soit possible d'utiliser ce mode d'ionisation.

D'autre part, ce mode d'ionisation convient également à l'analyse isotopique. Le tableau II donne, à titre d'exemple, le spectre de masse négatif observé pour SeH_2 sur filament d'iridium thorié.

TABLEAU II.

Spectre de masse négatif de SeH_2 *obtenu par ionisation de surface sur iridium thorié.*

M/e.	Abondance relative.	Ions formés.
74	0,82	$^{74}Se^-$
75	0,09	$^{74}SeH^-$
76	8,27	$^{76}Se^-$
77	7,82	$^{76}SeH^-$, $^{77}Se^-$
78	21,90	$^{77}SeH^-$, $^{78}Se^-$
79	2,12	$^{78}SeH^-$
80	45,20	$^{80}Se^-$
81	4,50	$^{80}SeH^-$
82	8,45	$^{82}Se^-$
83	0,84	$^{82}SeH^-$

L'abondance des isotopes du sélénium que l'on peut calculer d'après ce spectre :

	74.	76.	77.	78.	80.	82.
Valeur calculée d'après le tableau II (%)	0,9	9,1	7,7	23,4	49,6	9,3
Abondance isotopique naturelle (%)	0,87	9,02	7,58	23,52	49,82	9,19

est un excellent accord avec les abondances isotopiques naturelles. L'ionisation négative de surface est donc particulièrement adaptée à l'analyse isotopique d'éléments dont l'électroaffinité est supérieure à 1 eV environ et elle complète ainsi la gamme des éléments suceptibles d'être analysés, sous forme de composés solides, à l'aide de l'ionisation positive de surface.

L'ionisation négative de surface, comme l'ionisation positive, présente l'avantage d'être relativement spécifique (alcalins et alcalino-terreux pour l'ionisation positive, halogènes et éléments de la colonne de l'oxygène pour l'ionisation négative). Cette particularité permet de déterminer non seulement la masse d'un isotope, mais de donner également une indication

sur le Z de cet isotope, elle peut rendre l'ionisation négative de surface particulièrement précieuse pour la détection de nouveaux nucléides produits par réaction nucléaire à l'aide de la technique de la spectrométrie de masse «en ligne». Cette technique([5]) a été jusqu'ici appliquée à différents éléments alcalins en détectant les ions positifs produits par ionisation de surface. Reeder a tenté d'utiliser l'ionisation négative de surface pour étudier les isotopes du brome produits par fission de ^{238}U et ^{232}Th induite par des hélions ; l'émission électronique intense et le nombre important d'ions observés en absence de fission ne lui ont pas permis de détecter de produits de fission halogénés ([6]). Il semble cependant intéressant pour certaines applications particulières de la technique de spectrométrie de masse « en ligne », d'utiliser l'ionisation de surface pour détecter les halogènes surtout si l'on peut disposer de surfaces permettant d'obtenir un coefficient K^- particulièrement grand (cathode à oxyde par exemple). Ce type de surface présente l'inconvénient, dans le cas d'analyse isotopique classique, de s'empoisonner très rapidement; cependant cet inconvénient ne semble pas important dans le cas de la détection de traces d'un élément.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) F. M. Page et G. C. Goode, *Negative ions and the magnetron*, Wiley Interscience, Londres, 1969.

(2) M. D. Sheer, *J. of Research*, 74 A, 1970, p. 37.

(3) A. Persky, E. F. Greene et A. Kupperman, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 2347.

(4) F. A. White, *Mass Spectrometry in Science and Technology*, J. Wiley and Sons, New York, 1968, p. 65.

(5) R. Klapisch, J. Chaumont, C. Philippe, I. Amarel, R. Fergeau, M. Salomé et R. Bernas, *Nucl. Inst. and Meth.*, 53, 1967, p. 216.

(6) P. L. Reeder, Final Report, A. E. C. Contract nº AT (11-1)-1608, août 1970.

(Laboratoire Curie,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par RPE des produits de dégradation résultant de l'oxydation des noirs de carbone.* Note (*) de MM. JEAN-BAPTISTE DONNET, MARC RIGAUT, PIERRE EHRBURGER et Mlle ANNE-MARIE FRÉMOND, présentée par M. Maurice Letort.

Deux noirs de caractéristiques très différentes sont oxydés par un mélange d'oxygène et d'ozone en milieu aqueux. Les propriétés des produits de dégradation obtenus sont déterminées : composition centésimale, acidité, masse moléculaire. Des radicaux libres stables dans le temps et en solution sont mis en évidence par spectrométrie de micro-ondes. Ils semblent liés aux fractions les plus lourdes.

La formation de produits de dégradation au cours de l'oxydation des noirs de carbone en phase liquide a été signalée à plusieurs reprises [(1), (2), (3)]. Ces produits sont constitués principalement de polyacides aromatiques dont la structure est encore mal définie.

Nous avons étudié les produits formés lors de l'oxydation d'un noir au four (Vulcan 6) et d'un noir thermique (Sterling FT) par l'ozone en milieu aqueux.

1. MODE D'OBTENTION DES PRODUITS DE DÉGRADATION. — Le noir de carbone dispersé dans l'eau est oxydé à 20°C par un mélange gazeux d'oxygène et d'ozone (teneur en ozone : 6,75 %). Le tableau I indique la durée d'oxydation et la perte en poids pour les noirs étudiés.

TABLEAU I.

Oxydation des noirs de carbone.

Noirs étudiés.	Durée d'oxydation (h).	Perte en poids du noir (%).
Vulcan 6	72	38,3
Sterling FT	96	22,6

Après réaction, la suspension colloïdale de noir de carbone oxydé est évaporée à sec. Le résidu est traité à l'ébullition à reflux par une solution à 5 % d'hydroxyde de sodium à chaud; les produits de dégradation, solubles dans ces conditions, essentiellement des acides polycarboxyliques solubles en milieu alcalin, sont ainsi séparés du noir de carbone oxydé. La solution alcaline est acidifiée par de l'acide chlorhydrique (pH 0), puis est évaporée à sec. Les produits de dégradation sont séparés du mélange résiduel par plusieurs extractions à reflux à l'alcool éthylique.

Après évaporation du solvant, le produit obtenu est séché à 110°C et broyé finement.

2. PROPRIÉTÉS DES PRODUITS DE DÉGRADATION. — Ils se présentent sous forme d'une poudre brune, hygroscopique, n'ayant pas de point de fusion bien défini.

2.1. *Analyse élémentaire.* — Les compositions élémentaires centésimales sont portées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Composition centésimale des produits de dégradation.

Produits de dégradation provenant du	C.	O.	H.
Vulcan 6	51,79	44,13	3,45
Sterling FT	50,02	46,13	3,25

2.2. *Acidité.* — Les fonctions acides sont déterminées par titration d'une solution aqueuse de produits de dégradation par une solution décinormale d'hydroxyde de sodium. Les résultats obtenus figurent dans le tableau III.

TABLEAU III.

Nombre de fonctions acides des produits de dégradation.

Produits de dégradation provenant du	méquiv/g.
Vulcan 6	9,3 ± 0,1
Sterling FT	8,9 ± 0,1

2.3. *Masse moléculaire moyenne.* — La masse moléculaire moyenne des produits étudiés a été déterminée par cryoscopie dans le benzène des produits estérifiés au diazométhane.

Les résultats des mesures sont indiqués dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

Masse moléculaire moyenne des produits de dégradation.

Produits de dégradation provenant du	Masse moléculaire moyenne.
Vulcan 6	420
Sterling FT	390

3. CHROMATOGRAPHIE DES PRODUITS DE DÉGRADATION. — La séparation des produits de dégradation est réalisée par chromatographie en couche mince sur support de silice. L'éluant utilisé est un solvant basique dont la composition en volume est la suivante : éthanol, 75 %; ammoniaque concentrée, 3 %, eau 22 %.

Les produits étudiés sont fluorescents et leur visualisation est effectuée sous rayonnement ultraviolet.

Les chromatogrammes des produits de dégradation provenant du Vulcan 6 et du Sterling FT sont sensiblement identiques et présentent cinq taches nettement séparées, en particulier les taches de R_f 0,35 (S_1) et 0,72 (S_2). On note, en outre, qu'une partie des produits de dégradation n'a pratiquement pas migré (R).

4. Étude des produits de dégradation par RPE. — Les produits de dégradation présentent un signal en spectrométrie de micro-ondes. Nous avons étudié, d'une part le mélange des produits de dégradation issus directement de l'oxydation du noir; d'autre part, certains fractionnements obtenus par chromatographie sur couche mince des produits de dégradation du Vulcan 6.

4.1. *Mélange des produits de dégradation.* — 4.1.1. *Étude à l'état solide :* Les échantillons sont dégazés sous un vide dynamique de 10^{-5} Torr.

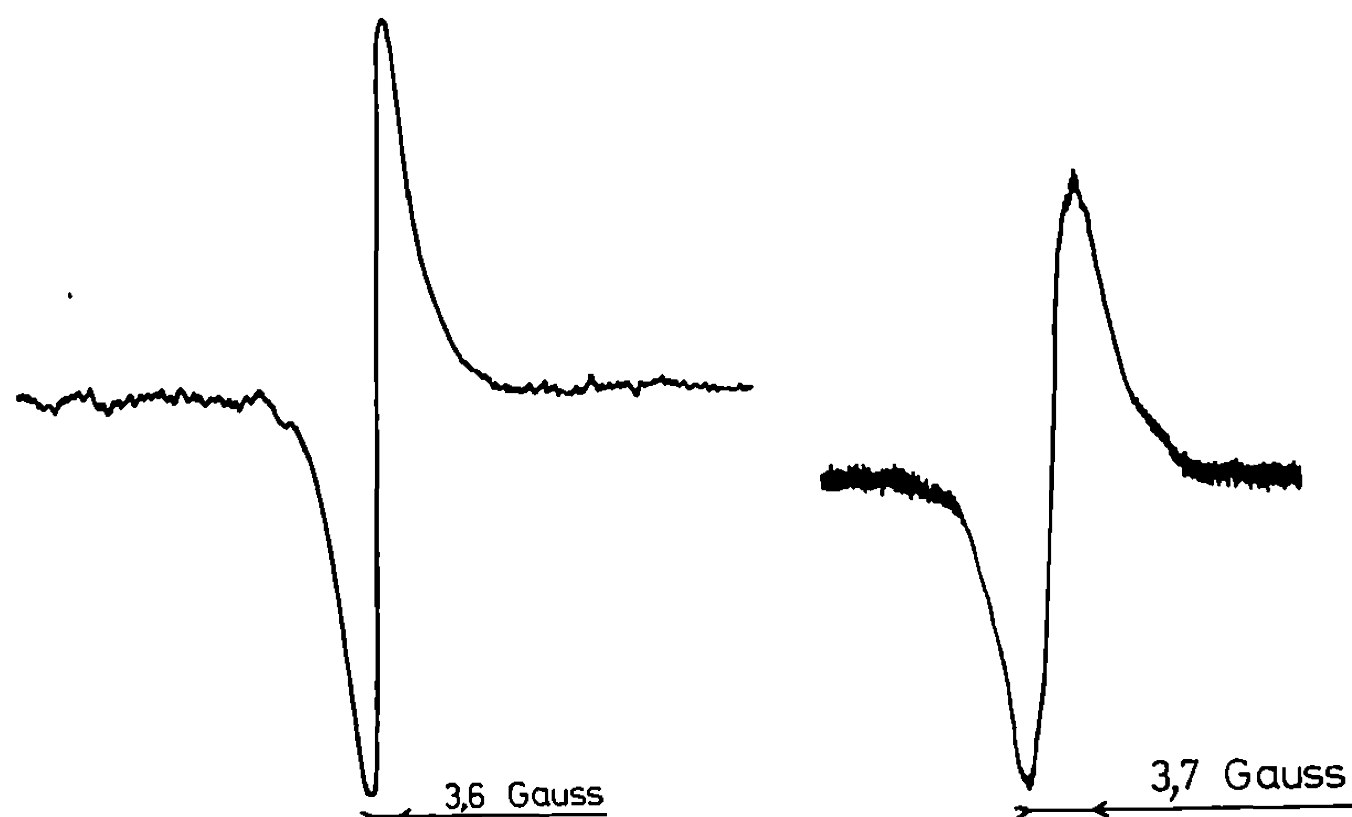


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Spectre du mélange des produits de dégradation du Sterling FT à l'état solide (température ordinaire).

Fig. 2. — Spectre du mélange des produits de dégradation du Sterling FT en solution aqueuse à température ordinaire.

Nota. — Les spectres des figures 1 et 2 n'ont pas été enregistrés sur le même spectromètre RPE et ne sont donc pas comparables.

Les signaux obtenus sont des raies simples (*fig.* 1) qui présentent un phénomène de saturation hyperfréquence : une étude de la saturation en fonction de la puissance hyperfréquence nous a permis de déterminer les temps de relaxation spin-réseau (T_1) et spin-spin (T_2) à la température ordinaire et à la température de l'azote liquide. Nous avons en outre déterminé les largeurs de raie (ΔH) aux points d'inflexion. Les résultats obtenus figurent dans le tableau V.

Tableau V.

Produits de dégradation provenant du	Température (°K).	ΔH (Gs).	T_1 (s.)	T_2 (s).
Vulcan 6	293	4,1	$0,5.10^{-4}$	$0,16.10^{-7}$
	77	4,3	$0,6.10^{-4}$	$0,15.10^{-7}$
Sterling FT	293	3,6	$0,4.10^{-4}$	$0,18.10^{-7}$
	77	4,1	$0,6.10^{-4}$	$0,16.10^{-7}$

L'étude des courbes de résonance obtenues à la température ambiante et à la température de l'azote liquide, permet de conclure à la présence de radicaux localisés dont la susceptibilité paramagnétique suit la loi de Curie.

4.1.2. *Étude en solution aqueuse :* Les signaux subsistent en solution aqueuse (*fig.* 2) (pour produits de dégradation du Sterling FT, $\Delta H = 3,7$ Gs). Une dilution jusqu'à la concentration de 5 mg/cm^3 (limite de détection de l'appareil) ne nous a pas permis de mettre en évidence une structure hyperfine.

4.2. *Étude des produits isolés par chromatographie.* — Nous avons analysé les produits de fractionnement S_2 et R : S_2 ne présente pas de signal de résonance paramagnétique, par contre R, c'est-à-dire la fraction qui a le moins migré, montre un signal comparable à celui du mélange ($\Delta H = 6,5$ Gs).

5. Conclusion. — L'ensemble des mesures effectuées (analyse élémentaire, acidité, masse moléculaire moyenne, mesures RPE) montre une grande analogie entre les produits de dégradation provenant de deux noirs de carbone de caractéristiques nettement différentes.

La résonance paramagnétique nous a permis de mettre en évidence sur le produits de dégradation la présence de radicaux libres, stables dans le temps et en solution. L'étude des substances isolées par chromatographie montre que ces radicaux sont liés aux fractions qui migrent le moins et qui sont vraisemblablement les plus lourdes.

(*) Séance du 16 novembre 1970.

(1) J. B. Donnet et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1727.
(2) C. R. Kinney et L. D. Friedmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 57.
(3) J. B. Donnet, F. Hueber, N. Perol et J. Jaeger, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 426.

(*Centre de Recherches sur la Physicochimie des Surfaces solides, C. N. R. S., 24, avenue du Président-Kennedy, 68-Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Inflammation hypergolique avec le tétroxyde d'azote comme comburant.* Note (*) de MM. **Michel-Louis Bernard, Jean-Paul Dvoraczek** et **Bernard Sztal**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a étudié l'influence de la granulométrie sur le délai d'inflammation du couple tétroxyde d'azote-orthophénylène-diamine. Les résultats obtenus permettent de généraliser la théorie de la germination, proposée antérieurement.
Une réaction du type acide-base de Lewis, avec l'ion NO^+ comme agent actif paraît être responsable de la réaction chimique impliquée.

Dans des Notes précédentes [(1) à (4)], nous avons présenté nos résultats sur l'inflammation hypergolique de différents combustibles avec l'acide nitrique et proposé un mécanisme sur la base d'un processus de germination à l'interface grain de combustible-oxydant, limitatif du phénomène global.

Nos recherches se sont poursuivies dans le but de généraliser ces vues à d'autres systèmes hypergoliques.

Le tétroxyde d'azote, voisin de HNO_3 par ses propriétés oxydantes, semblait tout indiqué pour cette généralisation. Nous avons pu relier le délai d'inflammation, τ, au diamètre des grains, d, du combustible (orthophénylène-diamine) par la loi $\tau = k\sqrt{d}$ déjà trouvée avec l'acide nitrique (*fig.*), pour des granulométries comprises entre 35 et 800 μ.

Tableau

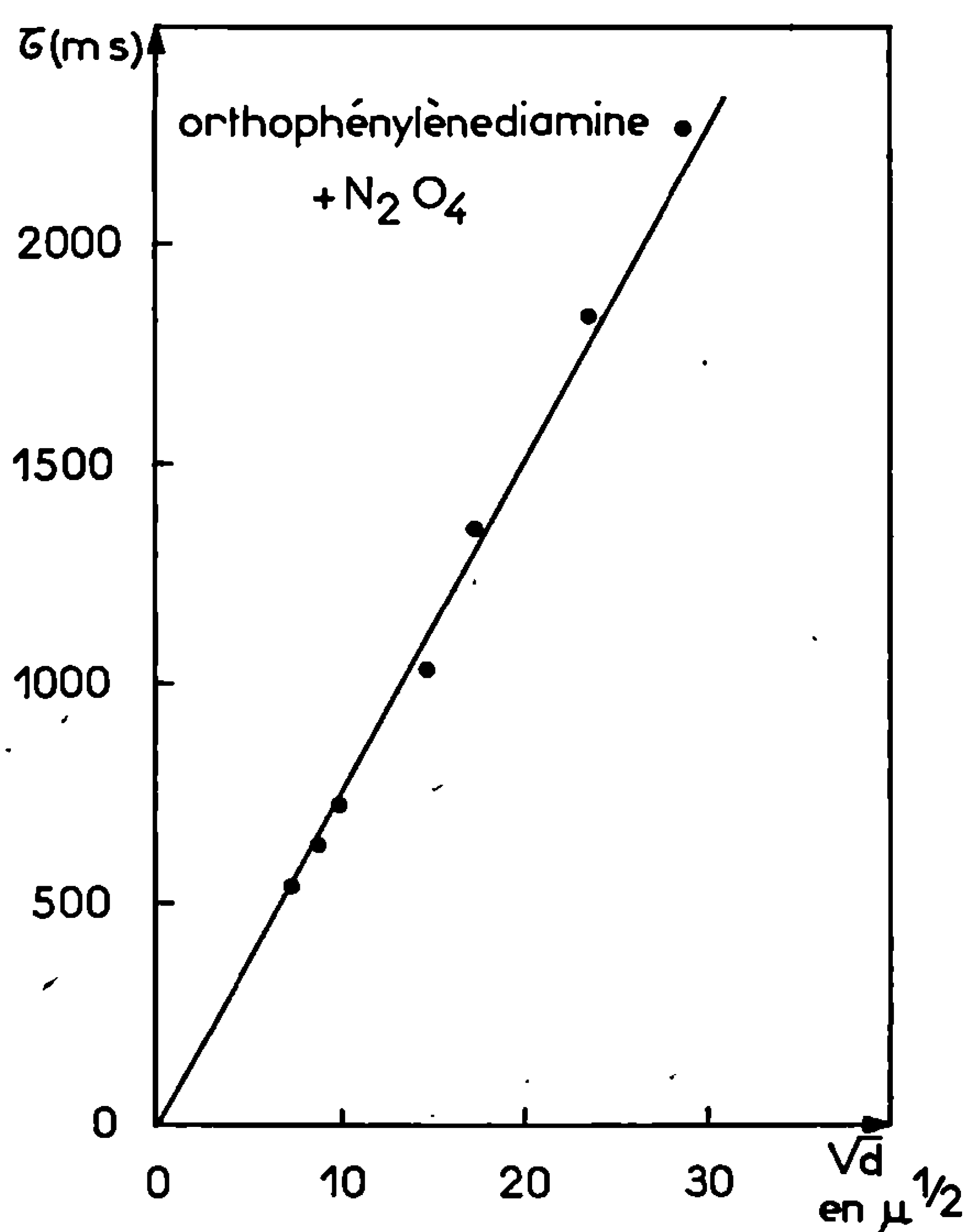
Combustible.	Granulométrie (μ).	τHNO_3 pur (ms).	$\tau HNO_3 + NOClO_4$ (ms).
Benzidine	35–50	650	220
Paraphénylène-diamine	250	85	52
Furfuraldazine	80–100	123	73
Paratoluidine	100–125	Pas d'inflammation	121
Orthophénylène-diamine	160–200	» »	Pas d'inflammation

Comme dans le cas de l'acide nitrique, il y a tout lieu de penser que les réactions hypergoliques du tétroxyde d'azote avec les amines correspondent à la formation d'un composé salin, extrêmement instable, dont la décomposition rapide amène la formation de gaz et conduit à la flamme. Ce type de réaction acide-base de Lewis, qui met en évidence les propriétés acides de l'ion nitrosyle NO^+ existant à l'état potentiel dans le tétroxyde d'azote, a déjà fait l'objet de nombreux travaux. On sait par exemple, qu'avec l'aniline (5) on a la réaction :



$$N_2O_4 + (C_6H_5)NH_2 \rightarrow NO_3^-[NO-(C_6H_5)NH_2]^+.$$

Pour mettre en évidence l'influence éventuelle de NO^+ dans les inflammations hypergoliques avec le tétroxyde d'azote, nous avons préparé une solution saturée de sulfate acide de nitrosyle très faiblement soluble dans ce solvant et dont nous avons comparé la réactivité à celle du solvant pur. Le délai d'inflammation de l'orthophénylène-diamine passe ainsi de 1040 ms (N_2O_4) à 600 ms (solution saturée). Étant donné la plus grande solubilité des ions nitrosyle dans l'acide nitrique, nous avons étudié les



effets d'une addition de sel de nitrosyle sur les propriétés hypergoliques de cet acide (solution saturée — 6 % en poids — de perchlorate de nitrosyle dans l'acide nitrique à 20°C).

On constate que cette addition diminue le délai d'inflammation d'un certain nombre de combustibles comme l'indique le tableau.

Le rôle de NO^+ est confirmé par l'absence d'efficacité de l'acide perchlorique à la même concentration.

En résumé, l'inflammation hypergolique avec le peroxyde d'azote comme comburant serait contrôlée par une réaction du type acide-base de Lewis progressant selon un processus de germination à la surface des grains du combustible. L'agent actif paraît être l'ion NO^+ dont le rôle a pu être mis

en évidence en introduisant un porteur, soit dans le tétroxyde d'azote lui-même, soit dans un autre comburant, l'acide nitrique.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) M. L. Bernard, D. Veyssière et M. Granet, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 24.
(2) M. L. Bernard, D. Veyssière et M. Granet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1641.
(3) M. L. Bernard, *Heigth Symposium International on Combustion*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1962, p. 1074.
(4) M. L. Bernard et G. Jeannin, *Comptes rendus*, 268, série C, p. 1419.
(5) H. Sisler, *Chemistry in non aqueous solvents*,. Reinholds, New-York, 1961.

(*Laboratoire de Chimie physique*
de la Combustion,
E. R. A. n° 160,
C. N. R. S.,
40, avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers, Vienne.)

SPECTROCHIMIE. — *Analyse vibrationnelle de trois nouveaux systèmes électroniques de* NSe. Note (*) de MM. **Alain Jenouvrier**, **Dominique Daumont** et **Bernard Pascat**, présentée par M. Georges Champetier.

Une vingtaine de bandes de vibration dégradées vers les grandes longueurs d'onde et localisées de 2 840 à 3180 Å ont été observées; quinze bandes ont été vibrationnellement classées en trois systèmes électroniques de NSe, ayant pour état inférieur l'état fondamental. Divers arguments permettent de discuter la nature des états excités.

La technique expérimentale utilisée a été décrite précédemment [1]. Les enregistrements spectroscopiques ont été réalisés, d'une part avec un spectrographe « Hilger Large Quartz » (dispersion 5 Å/mm à 3 000 Å, fente 20 μ, temps de pose 10 mn) et, d'autre part, avec un spectrographe « Reosc U.V.G.R. » (dispersion 1 Å/mm à 3 000 Å, fente 20 μ et temps de pose de 2 h 30 mn).

Vingt bandes de vibration dégradées vers le rouge sont observées et apparaissent sous forme de groupes de bandes nettement espacés. La présence des bandes du deuxième système positif de l'azote dans le même domaine spectral rend leur analyse vibrationnelle parfois délicate par le fait que ces bandes recouvrent ou sont susceptibles de recouvrir certaines bandes de NSe.

Analyse vibrationnelle. — Tous les systèmes électroniques de AsO isoélectronique de NSe ayant pour état inférieur l'état fondamental [2], notre première préoccupation a été de rechercher à mettre en évidence les valeurs des ΔG (tableau I) de l'état $X(^2\Pi)$ de NSe [3].

Tableau I (ΔG exprimés en cm^{-1}).

ΔG	1/2.	3/2.	5/2.	7/2.	9/2.
$X(^2\Pi_{1/2})$	945,93	934,49	923,05	911,61	900,17
$X(^2\Pi_{3/2})$	944,60	932,94	921,28	909,62	897,96

Nous avons alors pu identifier quatre progressions v'.

La comparaison (tableau II) des déplacements isotopiques observés avec ^{15}N et calculés (en prenant $650 < \omega'_e < 750$ cm^{-1} et $\omega'_e x'_e = \omega''_e x''_e$) permet de caractériser v' pour trois progressions. Nous obtenons alors la classification vibrationnelle donnée dans le tableau III.

Étant donné le nombre de progressions $v' = 1$ observé, il existe plusieurs systèmes électroniques dont nous allons essayer de préciser la nature.

Discussion. — *Nature des états électroniques excités.* — Plusieurs éléments nous permettent d'élaborer cette discussion.

TABLEAU II.

Déplacements isotopiques observés (en cm^{-1}).

$^2\Delta_{5/2} — X(^2\Pi_{3/2})$.

v'. v"...	0.	1.	2.	3.
1	+10	–	—47	–
2	+31	–	–	–
3	–	–	–	—36

$^2\Pi_{1/2} — X(^2\Pi_{1/2})$.

v'. v"...	0.	1.	2.
0	— 6	—32	—60

Déplacements isotopiques calculés (en cm^{-1}).

a. $\omega'_e = 650\ cm^{-1}$; *b.* $\omega'_e = 750\ cm^{-1}$.

v'. v"...		0.	1.	2.	3.	4.
0	a	— 4,4	—31,8	—59,0	—86,1	—113,1
	b	— 3	—30,3	—57,6	—82,7	—111,7
1	a	+14,1	—13,2	—40,5	—67,6	— 94,6
	b	+18,4	— 8,9	—36,2	—63,2	— 90,3
2	a	+32,6	+ 5,2	—22,0		
	b	+39,7	+12,4	—14,9		

TABLEAU III.

Classification vibrationnelle.

(Les mesures portent sur le maximum d'intensité de la première arête dégradée vers le rouge.)

$^2\Delta_{5/2} — X(^2\Pi_{3/2})$.

		950,0	931,9	926,7		
	v'. v"...	0.	1.	2.	3.	4.
	1	34 443,1	33 493,1	32 561,2	31 634,5	–
34,1		(2 902,49)	(2 984,82)	(3 070,25)	(3 160,19)	
	2	35 175,4	–	33 297,2	–	31 470,4
25,7		(2 842,06)		(3 002,38)		(3 176,67
	3	–	–	–	33 101,9	–
					(3 020,10)	

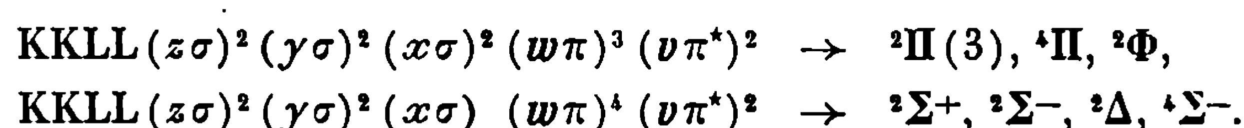
$^2\Pi_{1/2} — X(^2\Pi_{1/2})$.

	944,1	934,7	920,9	
v'. v"...	0.	1.	2.	3.
0	34 331,20	33 387,1	32 452,4	31 531,5
	(2 911,95)	(2 994,30)	(3 080,54)	(3 170,51)

$^2\Sigma — X(^2\Pi_{1/2})$.

	944,4	929,4	
v"...	0.	1.	2.
v'...	33 440,0	32 495,6	31 566,2
	(2 989,56)	(3 076,45)	(3 167,03)

— Les configurations électroniques des premiers états excités de NSe conduisent aux états moléculaires suivants :


$$\mathrm{KKLL}(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)^2(w\pi)^3(v\pi^*)^2 \rightarrow {}^2\Pi(3),\ {}^4\Pi,\ {}^2\Phi,$$
$$\mathrm{KKLL}(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)\ (w\pi)^4(v\pi^*)^2 \rightarrow {}^2\Sigma^+,\ {}^2\Sigma^-,\ {}^2\Delta,\ {}^4\Sigma^-.$$

— Par analogie avec AsO, trois systèmes électroniques sont susceptibles d'être observés dans le domaine spectral que nous étudions : ${}^2\Sigma^-$ — X(${}^2\Pi$); ${}^2\Delta_a$— X(${}^2\Pi$); ${}^2\Pi_a$— X(${}^2\Pi$).

— L'obtention de ces bandes sous une dispersion de 1 Å/mm nous permet d'observer les caractéristiques de leur structure fine; un début d'analyse rotationnelle a été effectué (emploi d'un programme de calcul conduisant à l'obtention des valeurs approchées de B'_v et de B''_v à partir des raies classées en branches : utilisation de la relation $\nu = \bar{\nu}_0 + aJ + bJ^2$). Notons que la présence des différents isotopes stables du sélénium rend cette étude difficile.

— Enfin les valeurs de $\Delta G''$ observées peuvent nous indiquer si les sous-systèmes transitent vers le sous-état X(${}^2\Pi_{1/2}$) ou X(${}^2\Pi_{3/2}$).

Résultats. — *a. Système* (${}^2\Delta_a$) — X(${}^2\Pi_a$). — Nous observons les progressions v' = 1 (4 bandes), v' = 2 (3 bandes) et une bande de v' = 3 du sous-système ${}^2\Delta_{5/2}$ — X(${}^2\Pi_{3/2}$).

Sous forte dispersion chacune de ces bandes ne semble présenter qu'une seule branche intense qui serait la branche Q.

Le sous-système ${}^2\Delta_{3/2}$ — X(${}^2\Pi_{1/2}$) n'a pu être caractérisé.

b. Système (${}^2\Pi_a$) — X(${}^2\Pi_a$) — Nous n'aurions que quatre bandes de la progression v' = 0 du sous-système ${}^2\Pi_{1/2}$ — X(${}^2\Pi_{1/2}$) et aucune bande du sous-système ${}^2\Pi_{3/2}$ — X(${}^2\Pi_{3/2}$).

Misé à part la bande à 2 912 Å, chacune de ces bandes ne présente qu'une seule tête et deux seules branches intenses sous cette dispersion. Toutefois leur structure est relativement complexe et résulte de la superposition probable d'autres bandes de NSe.

c. Système ${}^2\Sigma$ — X(${}^2\Pi_{3/2}$). — Nous n'observerions qu'une seule progression (3 bandes) dont nous n'avons pu mettre en évidence le déplacement isotopique avec ^{15}N.

d. Enfin les caractéristiques vibrationnelles de six bandes n'ont pu être précisées (tableau IV).

Tableau IV.

Bandes non classées vibrationnellement.

34 992,9	34 875,2	34 797,1	34 662,0	34 483,7	34 208,4	ν (cm⁻¹)
(2 856,88)	(2 866,53)	(2 872,96)	(2 884,16)	(2 899,07)	(2 922,40)	λ Å

Nous noterons que Jones et Yee [4] observent onze de ces bandes. Leur classification vibrationnelle est identique pour le système ${}^2\Sigma$ — X($\Pi_{3/2}$) mais notre interprétation diffère sur les deux autres systèmes. Les mêmes

auteurs ont également réalisé l'analyse rotationnelle de la bande 2-0 du système $^2\Delta_{5/2} - X(^2\Pi_{3/2})$ et aboutissent à des constantes rotationnelles pour le niveau 0 en très bon accord avec notre valeur.

En conclusion, seule l'obtention de ces bandes sous une très bonne dispersion de (0,2 à 0,3 Å/mm), avec un isotope pur du sélénium permettra de réaliser une analyse rotationnelle complète de ces bandes et de juger de la validité de notre interprétation. Ce travail est actuellement entrepris en collaboration avec Jones et Yee.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) D. Daumont, A. Jenouvrier, B. Pascat et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 271, série B, 1970, p. 120.
(2) J. P. Goure, *Thèse d'État*, 1970, n° d'ordre 631.
(3) B. Pascat, D. Daumont, A. Jenouvrier et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 20.
(4) K. K. Yee et W. E. Jones, Communication privée, *J. Mol. Spectroscopy* (sous presse).

(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie physique,
Structure moléculaire
et Spectroscopie,
Moulin de la Housse,
51-Reims, Marne.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude des chlorocomplexes du cobalt II en milieu de sels fondus* $LiNO_3$-KNO_3. Note (*) de MM. **Olivier Vittori** et **Maurice Porthault**, présentée par M. Georges Champetier.

Faisant suite à de précédents travaux d'extraction du Co II à partir de l'eutectique $LiNO_3$-KNO_3 à 160° [(1), (2)] les auteurs ont déterminé les constantes de stabilité des chlorocomplexes du Co II par extraction à l'aide d'oxyde de triphénylphosphine (TPPO).

Ils ont obtenu :

$$\beta_1 = 8,6 \pm 1, \qquad \beta_2 = 55 \pm 5, \qquad \beta_3 = 130 \pm 10, \qquad \beta_4 = 790 \pm 10.$$

Plusieurs études de chlorocomplexes en milieu de sels fondus ont été effectuées, soit par polarographie (3), soit par spectrophotométrie (4), soit par distribution [(5), (6)]. En milieu de nitrates fondus $LiNO_3$-KNO_3 à 160° nous avons en présence d'un excès d'ions chlorures les équilibres suivants :



$$\text{(I)} \qquad Co^{2+} + nCl^- \rightleftharpoons CoCl_n^{(2-n)-}.$$

avec $n = 1, 2, 3, 4$ auxquels correspondent les constantes respectives :

$$\text{(II)} \qquad \beta_n = \frac{(CoCl_n)}{(Co^{2+})\,(Cl^-)^n}.$$

Par absorption de Co^{II} sur alumine Liljenzin (5) obtient les valeurs :

	β_1.	β_2.	β_3.	β_4.
(I).............	14,3	100	346	141
(II)............	13,0	104	251	
(III)...........	19,2	161	200	4 000

Nous avons pensé améliorer la précision de ces résultats par extraction liquide-liquide à l'aide de TPPO, dont nous avons étudié les équilibres d'extraction correspondants (1).

Nous avons montré que seuls les complexes de formule $CoCl_2\,(TPPO)_2$ et $Co(NO_3)_2\,(TPPO)_2$ sont extraits [(1), (2)], et que leurs constantes de stabilité sont :

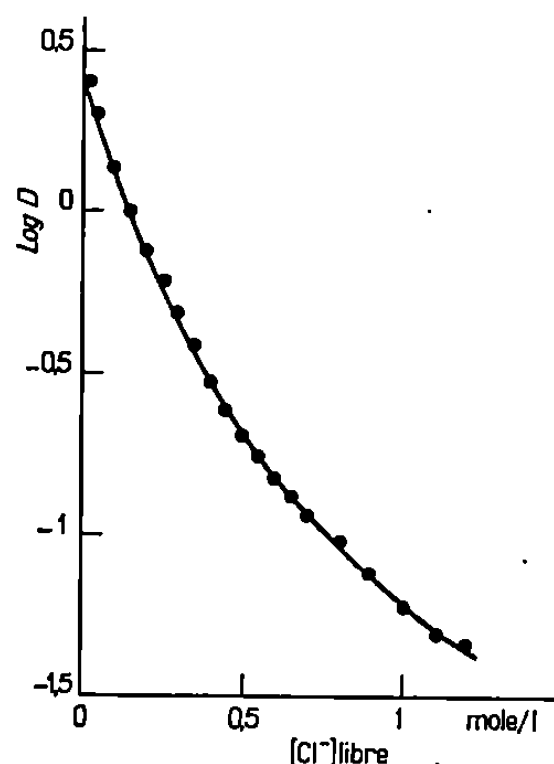
$$K_1 = \frac{(Co\,(NO_3)_2\,(TPPO)_2)_{org}}{(Co^{2+})_{min}\,(TPPO)^2_{org}}, \qquad K_2 = \frac{(CoCl_2\,(TPPO)_2)_{org}}{(Co^{2+})_{min}\,(Cl^-)^2\,(TPPO)^2_{org}}.$$

L'expression du coefficient de distribution D devient

$$\text{(III)} \qquad D = \frac{\sum (\text{Co})_{\text{org}}}{\sum (\text{Co})^{\text{min}}} = L^2 \frac{K_1 + K_2 x^2}{1 + \sum_1^n \beta_n x^n},$$

en posant $(\text{Cl}^-)_{\text{min}} = x$ et $L = (\text{TPPO})_{\text{org}}$.

La détermination des β_n impose la connaissance de K_1 et K_2. K_1 a été trouvée égale à 200 ± 10 à grande dilution à l'aide du traceur ^{60}Co-K_2



Variation du coefficient de distribution D en fonction de la concentration initiale en ions chlorure en phase minérale. La concentration en TPPO en phase organique a été fixée à 0,123 mole/l.

a fait l'objet d'une étude non développée ici. Signalons seulement que nous pouvons écrire :

$$\text{(IV)} \qquad K_2 = \frac{K_1(\text{CoCl}_2(\text{TPPO})_2)}{(\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})_2)\, x^2},$$

les dosages du chlore et du cobalt sur les deux phases ont permis d'obtenir pour $x \to 1$ la valeur extrapolée de K_2 :

$$K_2 = 3\,850 \pm 100.$$

Afin de connaître x avec précision nous avons opéré à des concentrations en Co'' de 10^{-5}M et en ions chlorures de 0,025 à 1,2 mole/l.

Nous avons utilisé le traceur ^{60}Co pour évaluer D. Les résultats, lorsque $(\text{TPPO})_{\text{org}}$ est constante et élevée sont résumés sur la figure.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude des chlorocomplexes du cobalt II en milieu de sels fondus* $LiNO_3$-KNO_3. Note (*) de MM. **Olivier Vittori** et **Maurice Porthault**, présentée par M. Georges Champetier.

Faisant suite à de précédents travaux d'extraction du Co II à partir de l'eutectique $LiNO_3$-KNO_3 à 160° [(1), (2)] les auteurs ont déterminé les constantes de stabilité des chlorocomplexes du Co II par extraction à l'aide d'oxyde de triphénylphosphine (TPPO).

Ils ont obtenu :

$$\beta_1 = 8{,}6 \pm 1, \qquad \beta_2 = 55 \pm 5, \qquad \beta_3 = 130 \pm 10, \qquad \beta_4 = 790 \pm 10.$$

Plusieurs études de chlorocomplexes en milieu de sels fondus ont été effectuées, soit par polarographie (3), soit par spectrophotométrie (4), soit par distribution [(5), (6)]. En milieu de nitrates fondus $LiNO_3$-KNO_3 à 160° nous avons en présence d'un excès d'ions chlorures les équilibres suivants :



$$\text{(I)} \qquad Co^{2+} + nCl^- \rightleftharpoons CoCl_n^{(2-n)-}.$$

avec $n = 1, 2, 3, 4$ auxquels correspondent les constantes respectives :

$$\text{(II)} \qquad \beta_n = \frac{(CoCl_n)}{(Co^{2+})\,(Cl^-)^n}.$$

Par absorption de Co^{II} sur alumine Liljenzin (5) obtient les valeurs :

	β_1.	β_2.	β_3.	β_4.
(I)	14,3	100	346	141
(II)	13,0	104	251	
(III)	19,2	161	200	4 000

Nous avons pensé améliorer la précision de ces résultats par extraction liquide-liquide à l'aide de TPPO, dont nous avons étudié les équilibres d'extraction correspondants (1).

Nous avons montré que seuls les complexes de formule $CoCl_2\,(TPPO)_2$ et $Co(NO_3)_2\,(TPPO)_2$ sont extraits [(1), (2)], et que leurs constantes de stabilité sont :

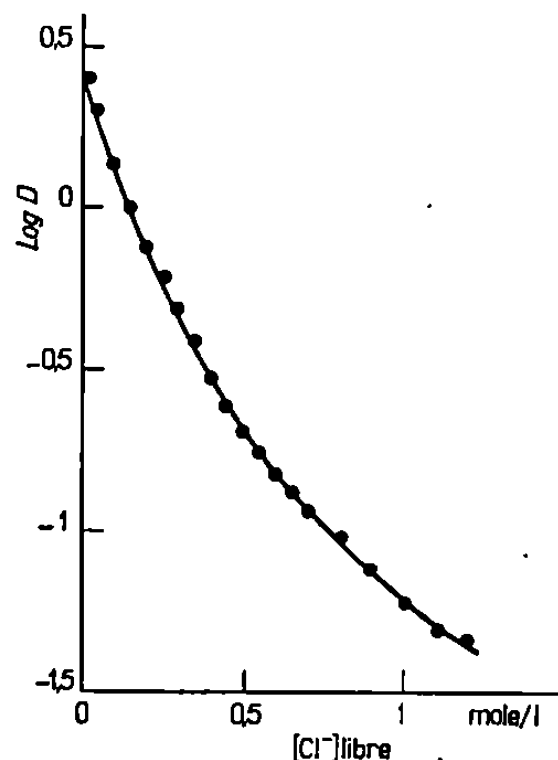
$$K_1 = \frac{(Co\,(NO_3)_2\,(TPPO)_2)_{org}}{(Co^{2+})_{min}\,(TPPO)^2_{org}}, \qquad K_2 = \frac{(CoCl_2\,(TPPO)_2)_{org}}{(Co^{2+})_{min}\,(Cl^-)^2\,(TPPO)^2_{org}}.$$

L'expression du coefficient de distribution D devient

$$\text{(III)} \qquad D = \frac{\sum (Co)_{org}}{\sum (Co)^{min}} = L^2 \frac{K_1 + K_2 x^2}{1 + \sum_1^n \beta_n x^n},$$

en posant $(Cl^-)_{min} = x$ et $L = (TPPO)_{org}$.

La détermination des β_n impose la connaissance de K_1 et K_2. K_1 a été trouvée égale à 200 ± 10 à grande dilution à l'aide du traceur ^{60}Co-K_2



Variation du coefficient de distribution D en fonction de la concentration initiale en ions chlorure en phase minérale. La concentration en TPPO en phase organique a été fixée à 0,123 mole/l.

a fait l'objet d'une étude non développée ici. Signalons seulement que nous pouvons écrire :

$$\text{(IV)} \qquad K_2 = \frac{K_1 (CoCl_2 (TPPO)_2)}{(Co(NO_3)_2 (TPPO)_2) x^2},$$

les dosages du chlore et du cobalt sur les deux phases ont permis d'obtenir pour $x \to 1$ la valeur extrapolée de K_2 :

$$K_2 = 3\,850 \pm 100.$$

Afin de connaître x avec précision nous avons opéré à des concentrations en Co^{II} de 10^{-5}M et en ions chlorures de 0,025 à 1,2 mole/l.

Nous avons utilisé le traceur ^{60}Co pour évaluer D. Les résultats, lorsque $(TPPO)_{org}$ est constante et élevée sont résumés sur la figure.

Nous remarquerons que la précision sur β_1 et β_2 est meilleure lorsque x est faible et inversement pour β_3 et β_4. Considérant

$$k = \frac{D}{L^2} = \frac{K_1 + K_2 x^2}{1 + \sum_1^n \beta_n x^n}, \qquad \text{(V)}$$

la division effectuée fournit le polynôme (n limité à 4) :

$$k = K_1 - K_1 \beta_1 x + m x^2 + p x^3 + q x^4 + r x^5 + \ldots, \qquad \text{(VI)}$$

avec

$$m = K_1 \beta_1 + K_2 - K_1 \beta_2,$$
$$p = - m \beta_1 + K_1 (\beta_1 \beta_2 - \beta_3),$$
$$q = K_1 (\beta_1 \beta_3 - \beta_4) - m \beta_2 - p \beta_1,$$
$$r = K_1 \beta_1 \beta_4 - q \beta_1 - p \beta_2 - m \beta_3.$$

L'étude de ce système pour divers couples (k, x) conduit aux coefficients du polynôme (VI) dans les intervalles

$$A : \ 0,1 \leq x \leq 0,5, \qquad B : \ 0,2 \leq x \leq 0,6.$$

Nous avons obtenu :

A : $\beta_1 = 8,57$, $\beta_2 = 58,72$, $\beta_3 = 264$, $\beta_4 = 721$,
B : $\beta_1 = 8,58$, $\beta_2 = 52,5$, $\beta_3 = 210$, $\beta_4 = 456$.

Nous notons la similitude des valeurs de β_1 et β_2; par contre, celles de β_3 et β_4 prouvent que dans A et B les facteurs $\beta_3 x^3$ et $\beta_4 x^4$ ne sont pas assez influents pour être fixés précisément.

Nous avons préféré calculer β_3 et β_4 par extrapolation de la fonction $Y = f(x)$ déduite de (V),

$$Y = \frac{1}{x^3} \left(\frac{K_1 + K_2 x^2}{K} - 1 - \beta_1 x - \beta_2 x^2 \right) = \beta_3 + \beta_4 x \qquad \text{(VII)}$$

Nous obtenons $\beta_3 = 130$ et $\beta_4 = 790$.

Avec les valeurs :

$\beta_1 = 8,6$ $\beta_2 = 55$, $\beta_3 = 130$, $\beta_4 = 790$;
$K_1 = 200$, $K_2 = 3\,850$.

Nous avons recalculé k en fonction de x. Le tableau montre la concordance des résultats expérimentaux avec les valeurs calculées.

TABLEAU.

x.....	0,025.	0,05.	0,10.	0,15.	0,2.	0,3.
$k_{exp} = \frac{D}{L^2}$.....	166	128,5	89	66	50,5	31,98
k_{calc}.........	162,5	132,5	91,5	65,7	49,3	29,70
Écart %.....	— 2,1	+ 3,1	+ 2,8	— 2,18	— 0,6	— 7

x.....	0,4.	0,5.	0,6.	0,7.	0,8.	0,9.	1,0.
$k_{exp} = \frac{D}{L^2}$.....	19,78	13,51	9,98	7,58	6,26	4,94	3,95
k_{calc}.........	19,60	13,75	10,11	7,80	6,16	5,0	4,11
Écart %.....	— 1	+ 1,8	+ 1	+2,7	—1,6	+1	+4,0

Finalement la méthode par extraction permettant de couvrir un domaine de concentration en chlorures plus étendu tout en conservant une bonne précision dans les mesures, nous pensons avoir déterminé β_3 et β_4 de façon plus précise que par absorption sur alumine.

En conclusion nous retiendrons pour les constantes de stabilité des chlorocomplexes avec le cobalt II dans l'eutectique $LiNO_3$-KNO_3 à 160°C les valeurs

$$\beta_1 = 8,6 \pm 1, \qquad \beta_2 = 55 \pm 5, \qquad \beta_3 = 130 \pm 10, \qquad \beta_4 = 790 \pm 10.$$

(*) Séance du 28 septembre 1970.

(1) O. VITTORI, *Thèse 3e cycle*, Lyon, n° 384, 1968.
(2) O. VITTORI et M. PORTHAULT, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 383.
(3) JOE H. CHRISTIE et R. A. OSTERYOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1841.
(4) D. M. GRUEN, *The chemistry of fused Salts* (*Proc. 2 nd. U. N. Conf. Geneva*) 28, 1958, p. 112).
(5) J. O. LILJENZIN, H. REINHARDT, H. WIRRIES et R. LINDNER, *Radiochemica Acta*, 1, 1963, p. 161.
(6) D. HERTZOG, Rapport C. E. A. R 2 628, 1964.

(*Centre de Chimie analytique,*
Faculté des Sciences de Lyon,
Laboratoire
de Chimie analytique III,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône*).

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau composé oxyfluoré du chlore : Le trifluorure monoxyde de chlore* $ClOF_3$. Note (*) de MM. **Roland Bougon**, **Jacques Isabey** et **Pierre Plurien**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous reportons ici la préparation et l'étude préliminaire d'un nouveau composé, le trifluorure monoxyde de chlore $ClOF_3$. Ce composé est préparé par action du rayonnement ultraviolet sur un mélange gazeux de trifluorure de chlore et de difluorure d'oxygène. La structure moléculaire du composé montre que le chlore s'y trouve à l'état pentavalent.

Préparation du trifluorure monoxyde de chlore. — Au cours d'une expérience type dans une cuve cylindrique en alliage Monel d'un volume de 2 950 ml, comportant à chaque extrémité des fenêtres en fluorine de diamètre 86 mm, nous avons introduit pour mélange réactionnel 177 mm de mercure de ClF_3 et 213 mm de mercure de OF_2 mesurés à 25°C. Ces composés étaient préalablement débarrassés de leurs impuretés initiales telles : ClO_2F, HF, Cl_2, O_2, CO_2.

La cuve a été placée devant une lampe à vapeur de mercure « OSRAM » HB 0-500 W/2. Dans ce montage un condenseur est placé entre la lampe et la cuve, mais aucun filtre n'est disposé dans le faisceau, la cuve se trouve à la température ambiante et la fenêtre d'entrée est refroidie par un ventilateur.

Pendant 45 h nous avons suivi par spectroscopie infrarouge l'évolution du mélange initial exposé à ce rayonnement ultraviolet (domaine compris entre 250 et 400 nm).

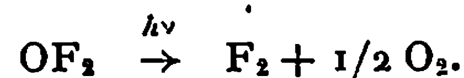
Passé ces 45 h il ne restait plus de ClF_3 ni de OF_2 et le bilan de l'expérience a révélé la formation d'un composé dont la formule globale dans les limites d'erreur d'analyse était proche de $ClOF_3$. Cette formule a été vérifiée ensuite par une étude de la décomposition thermique et par une évaluation de la masse moléculaire déterminée par pesée d'un volume du gaz. Avec l'approximation du gaz parfait la masse moléculaire fut trouvée égale à 108,0 ± 0,6 (pour 108,5 théoriquement).

Dans l'état actuel de notre connaissance de la réaction de synthèse du $ClOF_3$, nous proposons le schéma global :



$$2ClF_3 + OF_2 \xrightarrow{h\nu} ClF_5 + ClOF_3$$

avec une décomposition partielle du difluorure d'oxygène selon :



$$OF_2 \xrightarrow{h\nu} F_2 + 1/2\, O_2.$$

L'influence du rayonnement ultraviolet sur la réaction est certaine car sans celui-ci le mélange réactionnel n'a pu donner de réaction décelable après trois semaines de contact à 25°C.

Sur quelques propriétés du $ClOF_3$. — $ClOF_3$ solide est blanc et fond à — 44°C ± 1 pour donner un liquide incolore dont la vaporisation a été étudiée entre — 35 et + 23,3°C.

A partir de points obtenus à l'équilibre liquide-vapeur, on a déterminé par la méthode des moindres carrés l'expression de la pression de vapeur saturante en fonction de la température, soit

$$\log_{10} P_{(\mathrm{mm\,Hg})} = 8{,}394 - \frac{1{,}655.10^3}{T_{(^\circ\mathrm{K})}}.$$

L'extrapolation de cette équation pour une pression de 760 mm de mercure donne un point d'ébullition de 27°C.

En supposant le gaz parfait et en utilisant la formule de Clapeyron on obtient pour chaleur de vaporisation $L_V = 7{,}57$ kcal.mole^{-1} à laquelle correspond une constante de Trouton de 25,2 dont la valeur assez élevée peut être caractéristique d'une association de l'état liquide.

Comme nous l'avons déjà cité, une étude de décomposition thermique a été réalisée; $ClOF_3$ sous une pression partielle de 62 mm de mercure, a été maintenu pendant 15 h à 300°C dans un récipient en alliage Monel, la décomposition a eu lieu globalement suivant le schéma :



$$ClOF_3 \rightarrow ClF_3 + 1/2\,O_2.$$

Enfin il est probable que le $ClOF_3$ possède un caractère basique au sens de Lewis car une complexation immédiate avec l'acide SbF_5 a été constatée. Le caractère basique peut être dû à la paire d'électrons non liés subsistant dans $ClOF_3$.

Étude expérimentale du spectre vibrationnel. — *Structure de la molécule.*

a. Spectre d'absorption infrarouge du gaz. — Pour cette étude on a utilisé des cuves cylindriques en alliage Monel de longueur 94 mm, sur lesquelles on a disposé suivant la région du spectre, des fenêtres en fluorure de calcium, en chlorure d'argent ou en polyéthylène d'un diamètre de 44 mm.

Tableau I.

Vibration...	ν_1.	ν_2.	ν_3.	ν_4.	ν_5.	ν_6.
Type de symétrie.	a_1	a_1	a_1	e	e	e
Valeur du nombre d'onde trouvée pour le gaz (cm^{-1}).........	1225	675	481	501	319	230
Mode de vibration.	Cl—O ([a])	Cl—F ([b])	Cl—F_3 ([c])	Cl—F ([d])	Cl—F_3 ([e])	Cl—F—O ([e])

([a]) élongation; ([b]) élongation symétrique; ([c]) déformation symétrique; ([d]) élongation dissymétrique; ([e]) déformation dissymétrique.

Nous avons relevé dans le tableau I la valeur des fréquences que nous nous attribuons aux vibrations fondamentales. L'indexation étant réalisée

pour le type de symétrie C_{3v} auquel doivent correspondre six bandes actives en absorption infrarouge et en diffusion Raman.

Avec des appareils très dispersifs il a été possible de détailler chacune des bandes observées, ici nous avons choisi de donner le centre de chacune d'entre elles comme valeur de fréquence de la vibration considérée.

On a noté que les vibrations, ν_1, ν_2, ν_3 de type parallèle devraient présenter une structure de bande P.Q.R, mais que seule ν_2 présentait cette structure de manière bien marquée.

Nous devons souligner que les résultats précédents ne constituent qu'une tentative d'identification des fréquences fondamentales du nouveau composé que des études plus fines devraient confirmer.

TABLEAU II.

Fréquence observée (cm⁻¹)..........	2430.	1375.	1152 à 1165.	982.	823.
Interprétation......	ν_1^2	ν_2^2	$\nu_2 + \nu_3$ / $\nu_2 + \nu_4$	$\nu_3 + \nu_4$ ou ν_3^2	$\nu_4 + \nu_5$

Dans ce sens nous devons mentionner que les deux vibrations ν_3 et ν_4 que nous situons respectivement à 481 et 501 cm^{-1}, sont pratiquement confondues dans la spectre d'absorption infrarouge, et que c'est l'allure du spectre de diffusion Raman du composé à l'état liquide qui nous a fait opter pour cette indexation.

Les correspondances entre les modes de vibration et les valeurs des fréquences ont été établies à partir de la connaissance des spectres vibrationnels des composés ClF, ClF_3, ClO_2F, ClO_3F, ClO_4F.

Le spectre d'absorption infrarouge observé pour des pressions totales maximales du composé de 66mm de mercure, laisse voir, outre les vibrations précédemment citées, les fréquences repérées dans le tableau II, citées avec l'interprétation que nous en avons donné, en outre une bande faible, située à 413 cm^{-1}, n'a pas reçu d'interprétation.

SPECTRE DE DIFFUSION RAMAN DU LIQUIDE. — Celui-ci a été étudié à la température ambiante, le produit était contenu dans un tube transparent de « KelF » (polymère du monochlorotrifluoréthylène). La raie excitatrice était celle du laser hélium-néon à 632,8 nm.

Le tableau III résume les observations faites et les indexations que nous avons choisies.

TABLEAU III.

Fréquence observée (en cm⁻¹).......	1230.	693.	464.	478.	318.	232.
Interprétation........	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6

La différence de fréquence observée entre les deux spectres infrarouge et Raman est compatible avec la différence des interactions moléculaires entre l'état liquide et l'état gazeux.

Le spectre de diffusion appelle quelques remarques : tout d'abord, on doit citer une bande de faible intensité située à 409 cm^{-1} certainement comparable à celle trouvée à 413 cm^{-1} dans le spectre infrarouge. Du fait de sa faible intensité pour les deux spectres nous ne l'avons pas interprétée comme une vibration fondamentale et provisoirement nous n'en donnons pas d'interprétation.

A moyenne résolution une bande très intense dans le spectre est observée à 464 cm^{-1}. A résolution meilleure, on détecte un épaulement à 478 cm^{-1} d'intensité semblable.

C'est cette intensité anormalement grande par rapport aux autres bandes qui nous a fait opter pour une position très voisine des deux vibrations ν_3 et ν_4.

Des mesures de dépolarisation n'ont pas permis de mieux faire la distinction entre les deux bandes, et seules ν_1 et ν_2 se sont révélées nettement polarisées conformément à leur type de symétrie.

Cette étude vibrationnelle sommaire nous permet donc de proposer un type de structure moléculaire pour lequel les trois atomes de fluor sont directement reliés au chlore et la double liaison chlore-oxygène se trouve sur l'axe de symétrie ternaire de la molécule. En outre, on peut envisager que la répulsion entre les atomes de fluor et la paire d'électrons non liés place les atomes de chlore et de fluor dans un même plan.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(*C. E. A.*,
Service Documentation,
B. P. n° 2,
Gif-sur-Yvette, Essonne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'effet néphélauxétique dans les spectres d'absorption optique en phase solide de composés du néodyme : corrélation structurale.* Note (*) de M. **Paul Caro** et Mme **Jacqueline Derouet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les spectres d'absorption en phase solide de divers composés du néodyme ont été relevés. Ces spectres montrent un déplacement vers le rouge par rapport à l'ion libre (effet néphélauxétique). Cet effet est maximal pour les oxydes et les sels du cation complexe $(LnO)_n^{n+}$ (Ln = terres rares), ce qui confirme le caractère covalent de ces composés dont la structure « antisilicate » repose sur des tétraèdres OLn_4 joints par leurs arêtes.

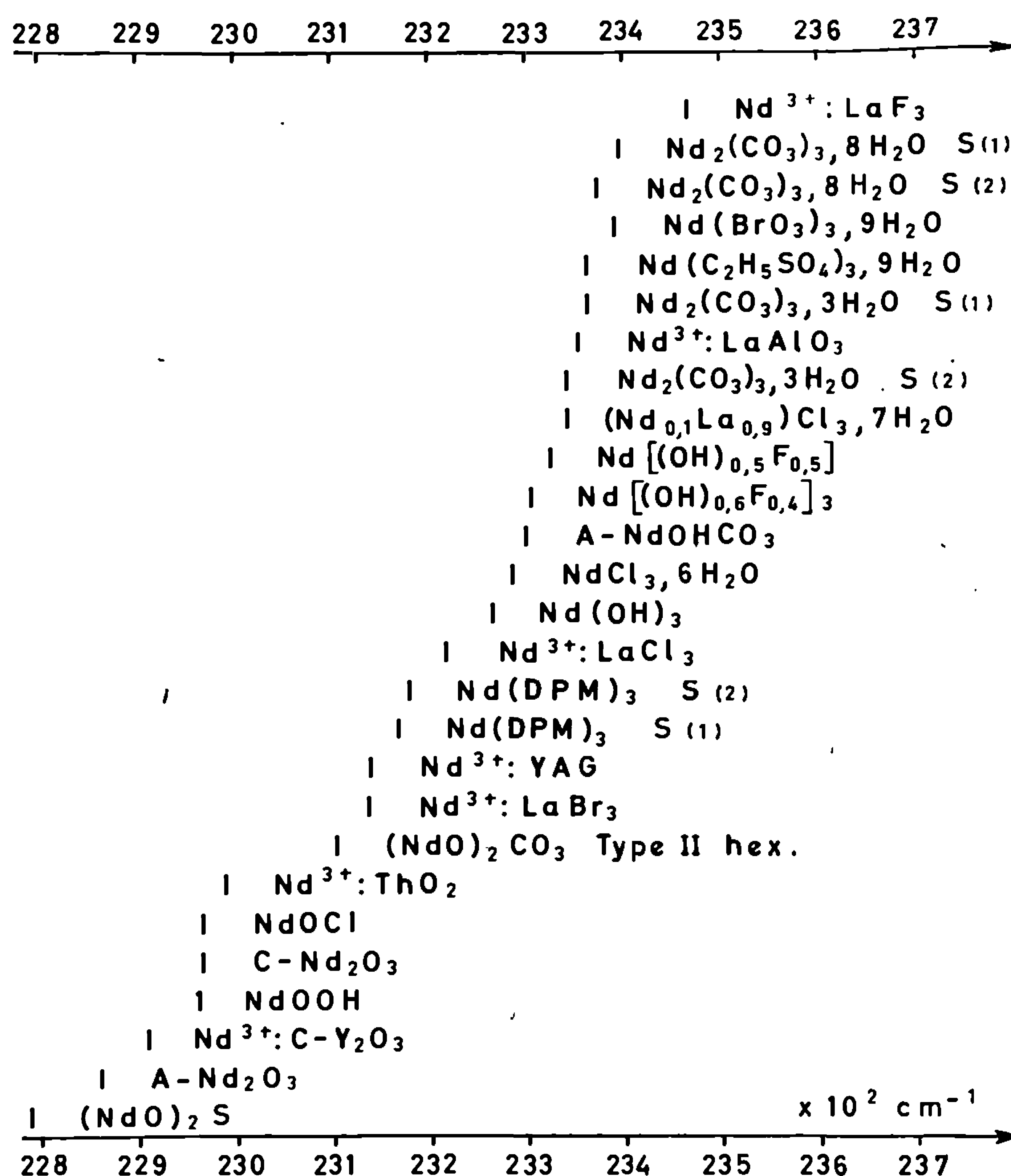
Le déplacement vers le rouge du spectre d'absorption des terres rares en solution par formation de complexes est un phénomène bien connu. Par rapport à une référence donnée, par exemple chlorure en solution aqueuse, on peut ainsi classer les agents complexants en fonction de l'amplitude du déplacement [(1), (2)]. Celui-ci est relativement faible et exige des mesures précises comme l'a souligné Barnes (3). En solution, donc au voisinage de la température ordinaire, la mesure est délicate du fait de la largeur des raies dues à l'absence de site ponctuel bien défini. En outre, les raies contiennent les composantes Stark non résolues des transitions entre niveau de base et niveau excité, ce qui rend difficile la détermination des positions des barycentres des niveaux $^{2S+1}L_J$.

L'effet néphélauxétique correspond à l'abaissement des niveaux ^{2S+1}L dans l'échelle d'énergie. Il est généralement interprété comme un effet de covalence mettant en jeu les électrons $4f$. La covalence amène une diminution des paramètres de répulsion interélectronique de Racah (4). Pratiquement, l'effet se traduit par un certain pourcentage d'abaissement à peu près égal pour tous les niveaux. Par rapport à l'ion terre rare en solution $(Ln(H_2O)_9^{3+})$ (Ln = terres rares), cet abaissement est dans le cas du néodyme de l'ordre de 2 % (2).

Nous avons mesuré avec précision, par photographie du spectre d'absorption sur plaques et référence d'arc au fer, la position des niveaux $^{2S+1}L_J$ pour un certain nombre de composés du néodyme en phase solide. Les mesures ont été effectuées à la température ordinaire, à celle de l'azote liquide et à celle de l'hélium liquide. Cette méthode permet d'observer la disparition des composantes provenant des niveaux Stark supérieurs du niveau $^4I_{9/2}$, niveau de base du néodyme, dédoublé en cinq composantes au maximum par le champ cristallin. A 4,2°K, seule la composante de base de $^4I_{9/2}$ est peuplée, et les composantes Stark des niveaux excités peuvent être déterminées, du moins pour les niveaux relativement bien isolés. Si le nombre de composantes correspond à la valeur théorique $(J + 1/2)$, le barycentre du niveau $^{2S+1}L_J$ peut être déterminé avec précision. Nous avons ainsi pu vérifier que le pourcentage d'abaissement par rapport à

l'ion libre était bien sensiblement le même pour tous les niveaux d'un composé donné.

Nous avons reproduit sur la figure la position du niveau $^2P_{1/2}$ de Nd $4f^3$ qui n'est pas dédoublé par le champ cristallin, au-dessus de la composante Stark de base du niveau $^4I_{9/2}$. Le choix de cette composante plutôt que



Position du niveau $^2P_{1/2}$ de Nd, $4f^3$,
au-dessus de la composante Stark de base du niveau $^4I_{9/2}$.

du barycentre du niveau $^4I_{9/2}$, qui doit être utilisé comme référence en toute rigueur, s'explique par le fait que pour certains composés [ceux qui se trouvent au-dessus de $Nd(OH)_3$, *fig.*] nous n'avons pas pu observer toutes les composantes Stark du niveau de base. D'autre part, il y a parfois deux sites cristallographiques qui sont aisément distingués dans les spectres à l'hélium. Nous avons également introduit des valeurs d'autres auteurs lorsque les conditions expérimentales correspondaient aux nôtres [(6), (7), (10), (11)].

Les composés qui montrent l'effet néphélauxétique maximal sont dans l'ordre décroissant $(NdO)_2S$ (22 789 cm^{-1}); $A-Nd_2O_3$ (22 862 cm^{-1});

Nd : C—Y_2O_3 (22 910 cm^{-1}) ; (NdO) OH (22 962 cm^{-1}) ; C-Nd_2O_3 (22 967 cm^{-1}) ; (NdO) Cl (22 967 cm^{-1}) ; Nd : ThO_2 (22 989 cm^{-1}) ; $(NdO)_2CO_3$ hex. (23 105 cm^{-1}). Tous ces composés sont, soit des sels du cation complexe $(LnO)_n^{n+}$, soit des oxydes ; nous avons décrit précédemment [5] les structures de ces composés du point de vue de la coordination de l'anion oxygène. Le point commun est l'assemblage de tétraèdres OLn_4 joints par leurs arêtes donnant, soit une structure tridimensionnelle (C-Ln_2O_3 ; LnO_2), soit une structure en couches constituée de groupes $(LnO)_n^{n+}$ à symétrie ternaire ou quaternaire. Nous avons attribué cette particularité structurale à une liaison de type covalent (oxygène hybridé sp^3). Jørgensen, le premier a attiré l'attention sur l'importance de l'effet néphélauxétique pour les oxydes de terres rares [6]. La position dans l'échelle néphélauxétique confirme le caractère covalent de la liaison supportée par le néodyme. Les atomes de terres rares, dans ces composés, ont des coordinations très irrégulières géométriquement, comprenant 6, 7 ou 8 atomes d'oxygène.

On trouve ensuite (par rapport au coordinat oxygène) le grenat Nd : YAG [7], et le chélate de β-dicétone $Nd(DPM)_3$. Le néodyme dans le YAG a une coordination irrégulière [8] égale à 8, et il est remarquable que les oxygènes du polyèdre de coordination sont encore coordonnés par deux atomes de terres rares et deux atomes d'aluminium formant un tétraèdre dont l'un des sommets est toutefois fortement déplacé. Le composé organique est une molécule dimère volatile à basse température sous faible pression, où la coordination des deux atomes de néodyme est égale à 7 [9]. Il s'agit d'un composé typiquement considéré comme covalent. On voit cependant que sa position dans l'échelle néphélauxétique n'est que moyenne.

Les composés $Nd(OH)_3$ et $Nd[(OH)(F)]_3$ présentent la coordination 9 (D_{3h}) classique de nombreux composés des terres rares et les sels hydratés qui terminent la série ont des coordinations de 9 ou de 10 $(Nd_2(CO_3)_3 . 8 H_2O)$. Le composé $NdAlO_3$ (coordination 12 oxygènes) se place dans cette zone [10].

La position dans la série dépend donc aussi de la coordination. Une coordination élevée se rapproche des conditions de l'ion libre.

Nous avons également reproduit la position des halogénures anhydres NdF_3, $NdCl_3$ [11], $NdBr_3$ [11]. L'influence néphélauxétique des coordinats halogénures est bien connue pour les éléments à électrons *d*, et une succession analogue est trouvée ici.

Le composé le plus « ionique » de la série est NdF_3. Ceci est en accord avec une récente mesure [12] du degré de covalence relative par effet Mossbaüer pour une série de composés d'europium : le fluorure EuF_3 est le moins covalent et l'oxyde Eu_2O_3 le plus covalent. Le phénomène de covalence se traduit en outre par la présence d'une bande d'absorption dans l'ultraviolet pour les oxydes (débutant à 2 700 Å) qui est absente pour les fluorures et pour des composés tels que les carbonates.

L'échelle néphélauxétique en phase solide, brièvement présentée dans cette Note, est particulièrement utile au chimiste. En effet, l'ampleur du

déplacement permet de distinguer les types de coordination dans un composé solide, le nombre de sites cristallographiques et aussi permet de déceler des impuretés dans les préparations. Elle confirme, en outre, le caractère particulier des oxydes et oxysels à structures « antisilicates » basées sur les tétraèdres OLn_4. Le degré de covalence doit être également mis en rapport avec l'intensité des transitions de nature dipolaire électrique à l'intérieur des configurations $4f^n$. Ces transitions sont en principe interdites; cependant, le mélange, par la liaison chimique, de la configuration $4f^n$ avec la configuration de parité opposée $4f^{n-1}5d$ permet ces transitions. Il est remarquable que les meilleurs phosphors industriels correspondent aux composés qui montrent l'effet néphélauxétique maximal.

(*) Séance du 16 novembre 1970.

[1] F. Misumi et F. Sakal, *Inorg. Chim. Acta*, 3, 1969, p. 388.
[2] S. P. Tandon et P. C. Mehta, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 4896.
[3] J. C. Barnes, *J. Chem. Soc.*, (A), 1966, p. 667.
[4] C. K. Jørgensen, *Prog. Inorg. Chem.*, 4, 1962, p. 73.
[5] P. E. Caro, *J. Less Common Metals*, 16, 1968, p. 367.
[6] C. K. Jørgensen, R. Pappalardo et E. Ritterhaus, *Z. Naturforsch.*, 19 A, 1964, p. 424.
[7] J. A. Koningstein, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 3957.
[8] S. Geller et M. A. Gilleo, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 1957, p. 30.
[9] C. S. Erasmus et J. C. A. Boeyens, *Acta Cryst.*, série A, A 25, 1969, p. 162.
[10] F. Martin-Brunetière, *Thèse Doctorat d'État*, Orsay, 1969.
[11] G. H. Dieke, *Spectra and Energy levels of rare earth Ions in crystals*, Interscience, New York, 1968.
[12] G. W. Dulaney et A. F. Clifford, *Proceedings of the 8th Rare Earth Research Conference*, Reno (Nevada), avril 1970, p. 641.

*(Laboratoire des Terres rares du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue,
Hauts-de-Seine.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du chlorure de nitrosyle sur quelques sels métalliques.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Dumoulard** et **Roger Perrot**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de quelques types de réactions déduites de l'analyse des gaz résultant de l'action du chlorure de nitrosyle sur des sels d'argent, de plomb, de thallium (I) et de sodium.

Le chlorure de nitrosyle peut réagir différemment sur les composés métalliques. Il peut s'additionner à un chlorure métallique pour donner un produit unique : un exemple d'une telle réaction est la combinaison du chlorure de nitrosyle avec le chlorure de fer (III) conduisant à un composé de formule $FeCl_3$, NOCl [1]. Beaucoup de chlorures métalliques ont été étudiés depuis cette première publication. Nous n'en donnerons pas la liste, nous bornant simplement à rappeler qu'un travail d'ensemble se rapportant aux tétrachlorures des éléments du quatrième groupe de la classification périodique a été fait dans notre laboratoire [2]. Citons par exemple $SiCl_4$, 2NOCl; $HfCl_4$, 2NOCl. Il est admis que les composés d'addition de ce type sont à considérer comme des sels complexes de nitrosonium.

C'est un autre type de réaction que nous étudions dans cette Note : formation d'un chlorure métallique accompagné d'autres composés. Ainsi le benzoate d'argent et le chlorure de nitrosyle permettent d'obtenir le chlorure d'argent et le benzoate de nitrosyle instable [3], et le fluorure d'argent conduit au fluorure de nitrosyle [4]. L'un de nous a fait réagir le chlorure de nitrosyle sur des sels d'argent [5]. Nous avons repris cette étude et l'avons étendue à quelques sels de plomb, de thallium (I) et même de sodium en faisant appel à l'analyse chromatographique en phase gazeuse. Le résultat de ces recherches nous a permis de confirmer, en les précisant, les trois groupes de réactions déjà mis en évidence :

— formation de dérivés nitrosylés par double décomposition;

— formation de monoxyde d'azote et évolution spontanée de l'anion;

— destruction complète du sel engagé avec réduction du chlorure de nitrosyle à l'état de monoxyde d'azote ou d'azote.

L'élément chlore du chlorure de nitrosyle se retrouve sous forme de chlorure métallique.

Nous avons principalement axé notre recherche sur la détermination de la nature de tous les produits formés au cours d'une telle réaction et sur la comparaison de la réactivité de mêmes sels, d'argent, de plomb, de thallium (I) et de sodium à l'égard du chlorure de nitrosyle.

1. Détermination de la nature de la totalité des produits formés. — Elle a pour but essentiel de faire le bilan de l'élément azote.

L'identification du chlorure métallique formé est faite grâce aux méthodes analytiques classiques : par exemples le chlorure de thallium est dosé par précipitation du chromate de thallium (I) [6]. Les produits résultant de la réduction du chlorure de nitrosyle et de l'oxydation de l'anion du sel engagé étant principalement des gaz (monoxyde d'azote, azote, monoxyde de diazote provenant du chlorure de nitrosyle; dioxyde de carbone provenant d'un formiate ou d'un oxalate; dioxyde d'azote provenant d'un nitrate) nous avons mis au point une méthode chimique doublée d'une méthode chromatographique permettant de les analyser.

Partie expérimentale. — Le mode opératoire consiste à briser une ampoule de chlorure de nitrosyle dans un tube vide d'air renfermant le sel métallique préalablement desséché. Quand la réaction est finie on procède à l'analyse des gaz.

a. L'analyse chimique, effectuée dans une burette de Bunte, est basée sur l'absorption sélective des gaz dans un réactif approprié :

— soude caustique et froide pour NOCl, NO_2, CO_2, mesure gazométrique complétée par un dosage potentiométrique des chlorures et un dosage des nitrites et des nitrates par réduction par l'alliage de Dewarda;

— solution sulfurique de sulfate de fer (II) pour NO.

Enfin réduction catalytique de N_2O par l'hydrogène sur de la mousse de platine à 500°C [7].

Le résidu gazeux n'est plus constitué que par de l'azote.

Cette méthode [8] a l'avantage d'être simple et assez rapide dans la plupart des cas. Toutefois la source principale d'erreurs dans cette méthode est la non sélectivité des absorbants. Ainsi le monoxyde de diazote étant notablement soluble dans la solution de sulfate de fer, la détermination du volume de monoxyde d'azote est faussée. Enfin les essais effectués nous ont permis de voir que la précision maximale que l'on peut attendre d'une telle méthode n'excède pas 5 %. C'est dans le souci d'augmenter la précision de nos mesures que nous avons cherché une méthode chromatographique permettant de résoudre nos problèmes d'analyses.

b. Analyse chromatographique : en raison de la présence de gaz corrosifs, nous utilisons un chromatographe dont tous les éléments en contact avec les gaz sont en nickel ou en téflon et dont le détecteur est à thermistances protégées. Les conditions expérimentales ainsi que le mode opératoire utilisé sont décrits dans une précédente Note de l'un de nous [9]. Cette méthode s'avère beaucoup plus précise que la précédente pour la plupart des gaz que nous rencontrons : N_2, NO, N_2O, CO_2, NOCl. Mais elle est mise en défaut pour un mélange NO_2 et NOCl. Bien que de nombreux travaux aient été faits pour analyser de tels mélanges, [10] et [11] entre autres, nous n'avons pas trouvé de conditions expérimentales permettant de séparer correctement et, par suite, d'analyser quantitativement le chlorure de nitrosyle et le dioxyde d'azote. Quand un tel cas se présente, on commence par absorber les gaz dans une solution alcaline, pour doser

l'élément azote par la méthode de Dewarda et l'élément chlore par potentiométrie. Le gaz insoluble dans la solution alcaline est alors chromatographié.

Résultats. — Nous avons groupé dans le tableau I les résultats d'expériences permettant d'illustrer chacun des trois types de réactions.

TABLEAU I.

	NO (%).	N_2O (%).	N_2 (%).	CO_2 (%).	Bilan.
C_6H_5COOAg	100	–	–	–	0,35
HCOO Na	49,5	7,8	1,4	41,7	0,96
$Ag_2C_2O_4$	42	–	–	58	0,92

Premier type de réaction : Cas du benzoate d'argent. — La réaction est immédiate et se fait avec un dégagement de chaleur. La valeur du bilan de matière (rapport de la masse de l'élément azote dans les gaz à la masse d'azote introduit sous forme de NOCl) nettement inférieure à l'unité, nous indique que de la matière azotée se trouve dans le résidu. Ce dernier, traité par de l'eau, nous permet d'isoler facilement de l'acide benzoïque. Le benzoate de nitrosyle et l'anhydride benzoïque sont donc bien des termes intermédiaires ([3]).

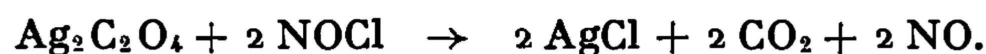
Deuxième type de réaction : Cas du formiate de sodium. — La réaction n'est pas immédiate et les gaz ne sont incolores qu'au bout de trois mois. On propose le schéma suivant :



$$2\,HCOONa + 2\,NOCl \rightarrow 2\,NaCl + 2\,NO + CO_2 + HCOOH$$

car on n'a pas mis en évidence de monoxyde de carbone, gaz qui ne réagit pas avec le chlorure de nitrosyle à température ordinaire.

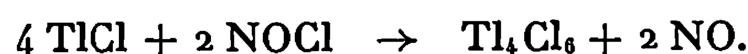
Troisième type de réaction : Cas de l'oxalate d'argent. — La réaction exothermique et très rapide, produisant du dioxyde de carbone et du monoxyde d'azote en quantités sensiblement égales, est conforme au schéma



$$Ag_2C_2O_4 + 2\,NOCl \rightarrow 2\,AgCl + 2\,CO_2 + 2\,NO.$$

2. COMPARAISON DE LA RÉACTIVITÉ DES SELS D'ARGENT, DE PLOMB, DE THALLIUM (I) ET DE SODIUM A L'ÉGARD DU CHLORURE DE NITROSYLE. — Les sels d'argent sont les plus réactifs : à la température ordinaire le chlorure de nitrosyle est consommé en quelques instants ou, au plus, en quelques heures. Les sels de thallium (I) ou de plomb réagissent au bout de quelques semaines à la même température. Les sels de sodium ne réagissent que très lentement et souvent incomplètement même après un chauffage prolongé à 100°C qui fait apparaître de nouvelles réactions. Malgré cette différence de réactivité, les schémas réactionnels proposés pour les sels d'argent sont valables pour tous ces différents sels. L'élément chlore du chlorure de nitrosyle se retrouve sous forme de AgCl, $PbCl_2$,

NaCl et Tl_4Cl_6. Ce dernier composé se forme en effet par action de NOCl sur le chlorure de thallium (I) [6] :



$$4\,TlCl + 2\,NOCl \rightarrow Tl_4Cl_6 + 2\,NO.$$

Nous donnons ici (tableau II) les résultats obtenus pour deux séries d'expériences effectuées sur les nitrates et les oxalates.

Tableau II.

	$AgNO_3$.	$Pb(NO_3)_2$.	$TlNO_3$.
N_2O_4	100 %	59 %	36 %
NO	–	–	20 %
NO Cl en excès	–	41 %	40 %
Bilan	2,04	1,94	1,45

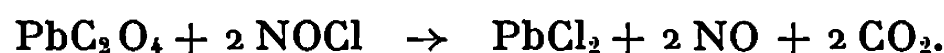
	$Ag_2C_2O_4$.	PbC_2O_4.	$Tl_2C_2O_4$.	$Na_2C_2O_4$.
NO	42 %	49 %	77 %	35 %
N_2	–	–	–	17 %
CO_2	58 %	51 %	23 %	21 %
NO Cl en excès	–	–	–	26 %
Bilan	0,92	0,92	1,17	1,16

Pour les nitrates la réaction est du type



$$AgNO_3 + NO\,Cl \rightarrow Ag\,Cl + N_2O_4$$

et pour les oxalates :



$$PbC_2O_4 + 2\,NOCl \rightarrow PbCl_2 + 2\,NO + 2\,CO_2.$$

Ces schémas peuvent être généralisés à tous les sels considérés, en pensant, dans le cas des sels de thallium (I), à considérer la réaction ultérieure citée plus haut, soit :



$$4\,TlNO_3 + 6\,NOCl \rightarrow Tl_4Cl_6 + 2\,NO + 4\,N_2O_4$$

et



$$2\,Tl_2C_2O_4 + 6\,NOCl \rightarrow Tl_4Cl_6 + 4\,CO_2 + 6\,NO.$$

(*) Séance du 16 novembre 1970.

(1) R. Weber, *J. prakt. Chem.*, (1), 89, 1863, p. 148-153.
(2) C. Devin et R. Perrot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 950.
(3) L. Francesconi et U. Cialda, *Atti accad. Lincei*, 12, 1903, p. 74.
(4) O. Ruff et V. Stäuber, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 47, 1905, p. 190.
(5) R. Perrot, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 275; *Thèse Sciences*, Paris, 1939.
(6) J. R. Partington et A. L. Whynes, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1952-1958.
(7) J. Lacroix, *Diplôme d'Études supérieures*, Besançon, 1965, p. 20.
(8) J.-P. Dumoulard, *Diplôme d'Études approfondies*, Besançon, 1967.
(9) Mme M. P. Petitjean et R. Perrot, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 37.
(10) F. D. Huillet et P. Urone, *J. Gas Chromatogr.*, juin 1966, p. 249.
(11) R. M. Bethea et M. C. Meador, *J. Chromatogr. Sci.*, 7, novembre 1969, p. 655.

*(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie générale,
32, rue Mégevand,
25-Besançon,
Doubs.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation de liaisons acétaliques sur les groupes carbonylés de fibres cellulosiques oxydées.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Quiles**, transmise par M. Louis Néel.

Il est connu que l'oxydation de la cellulose par le métaperiodate de sodium conduit à un diadédhyde, avec scission de la liaison —C—C— en 2-3 comme l'indique le schéma (*fig.* 1) [(1), (2), (3)].

De même, il a été observé que des papiers fabriqués à partir des fibres cellulosiques ainsi oxydées acquièrent de nouvelles caractéristiques physiques et en particulier une importante résistance à l'état humide, résistance qui disparaît lorsque les fibres sont soumises à une suroxydation par le chlorite de sodium ou à une réduction par le borohydrure de sodium (4). Ces faits ont été attribués à la présence des groupements aldéhydiques qui peuvent donner des liaisons acétaliques comme par exemple (*fig.* 2).

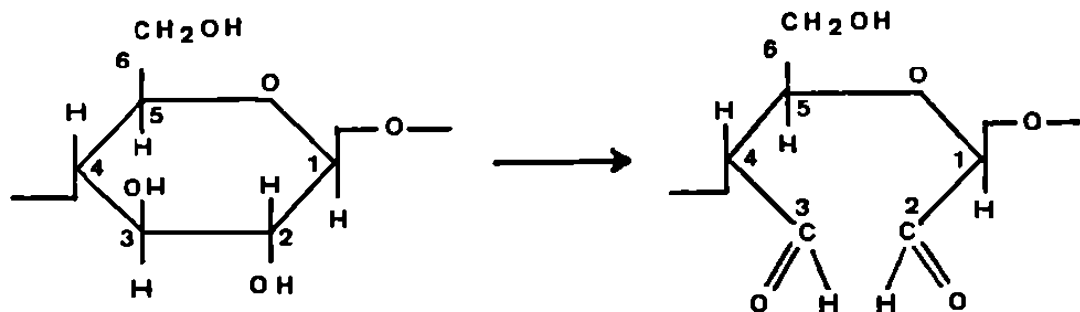


Fig. 1.

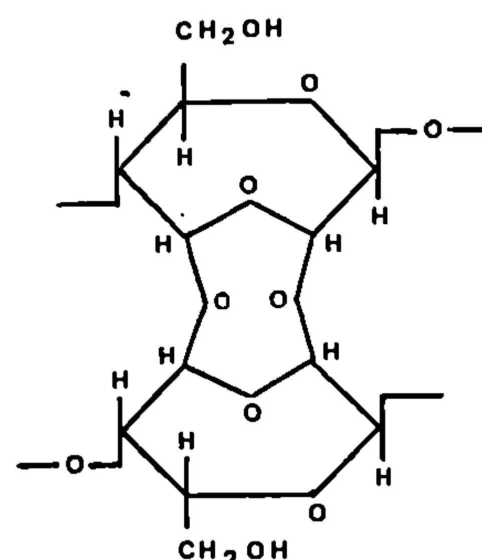


Fig. 2.

Mais jusqu'ici, l'existence de telles liaisons intermoléculaires n'a pas été mise en évidence. Nous avons introduit dans ce but, pour la première fois, la technique de spectrophotométrie par réflexion diffuse.

Conditions expérimentales. — Les échantillons de papier préparés à partir des fibres de cellulose régénérée « BX » et de pâte de hêtre délignifiée, présentant différents taux d'oxydation au métaperiodate sont soumis à l'analyse spectrophotométrique et par ailleurs aux essais de résistance à l'état humide et à l'état conditionné (longueur de rupture).

Résultats. — On donne les valeurs du « poste nombre de couleur relatif » (PNCR %) qui traduit les variations d'absorption des échantillons par rapport à un témoin selon la théorie de l'« Approximation de Diffusion » (5) [les résultats sont plus voisins des valeurs réelles que ceux de la théorie

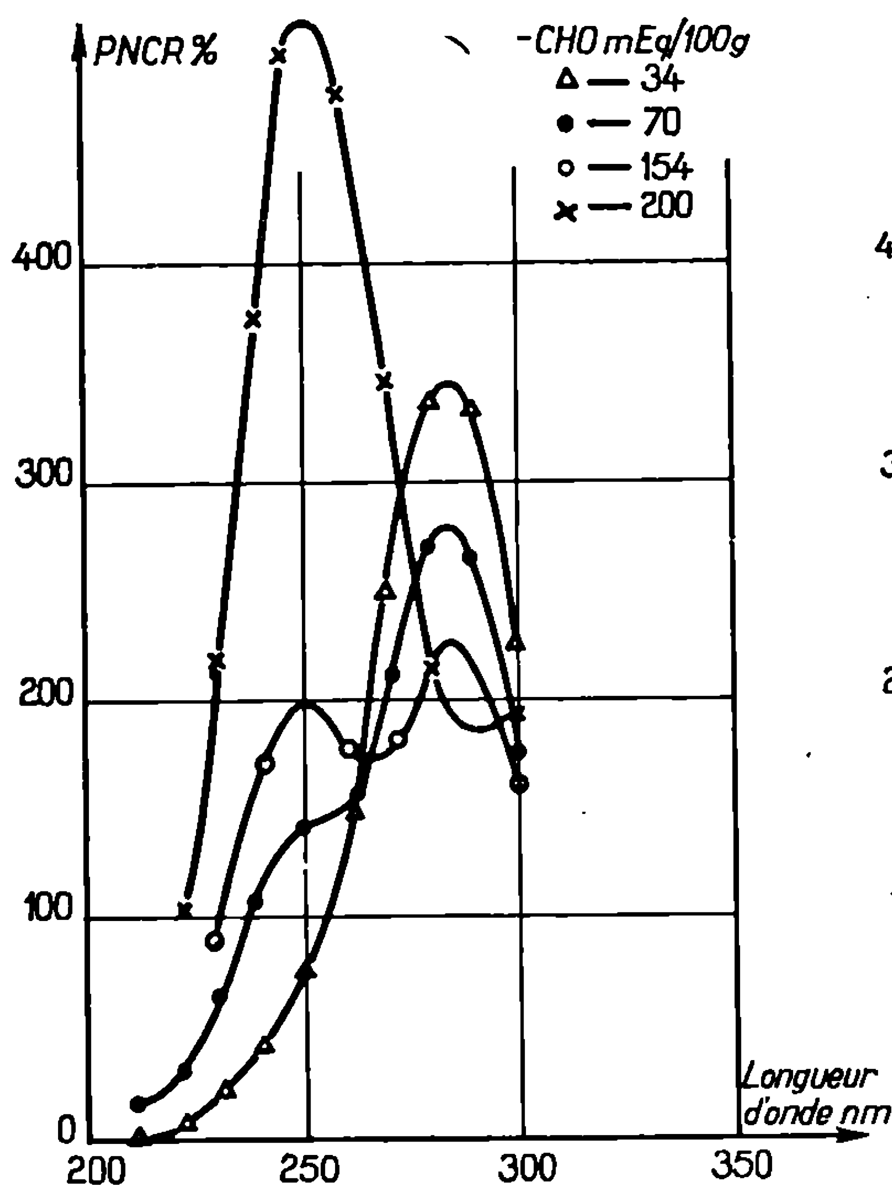


Fig. 3.

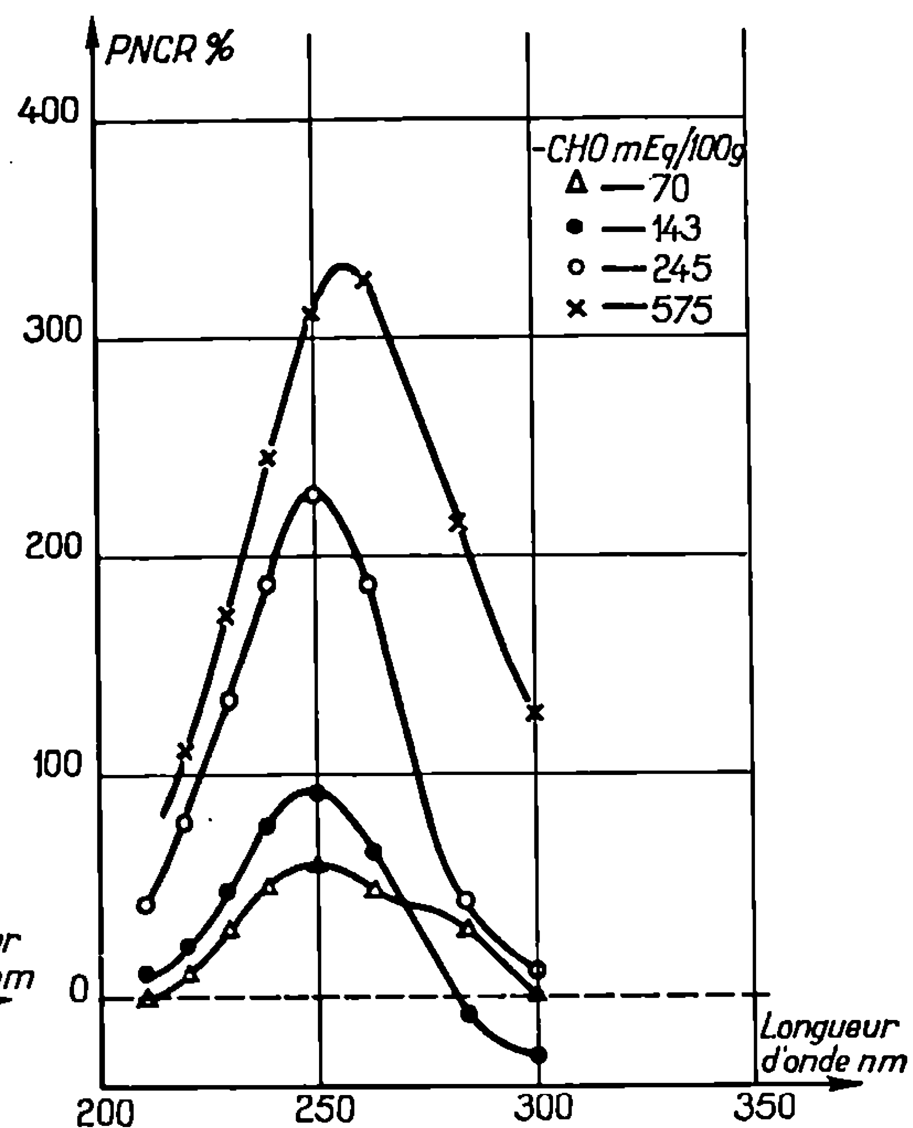


Fig. 4.

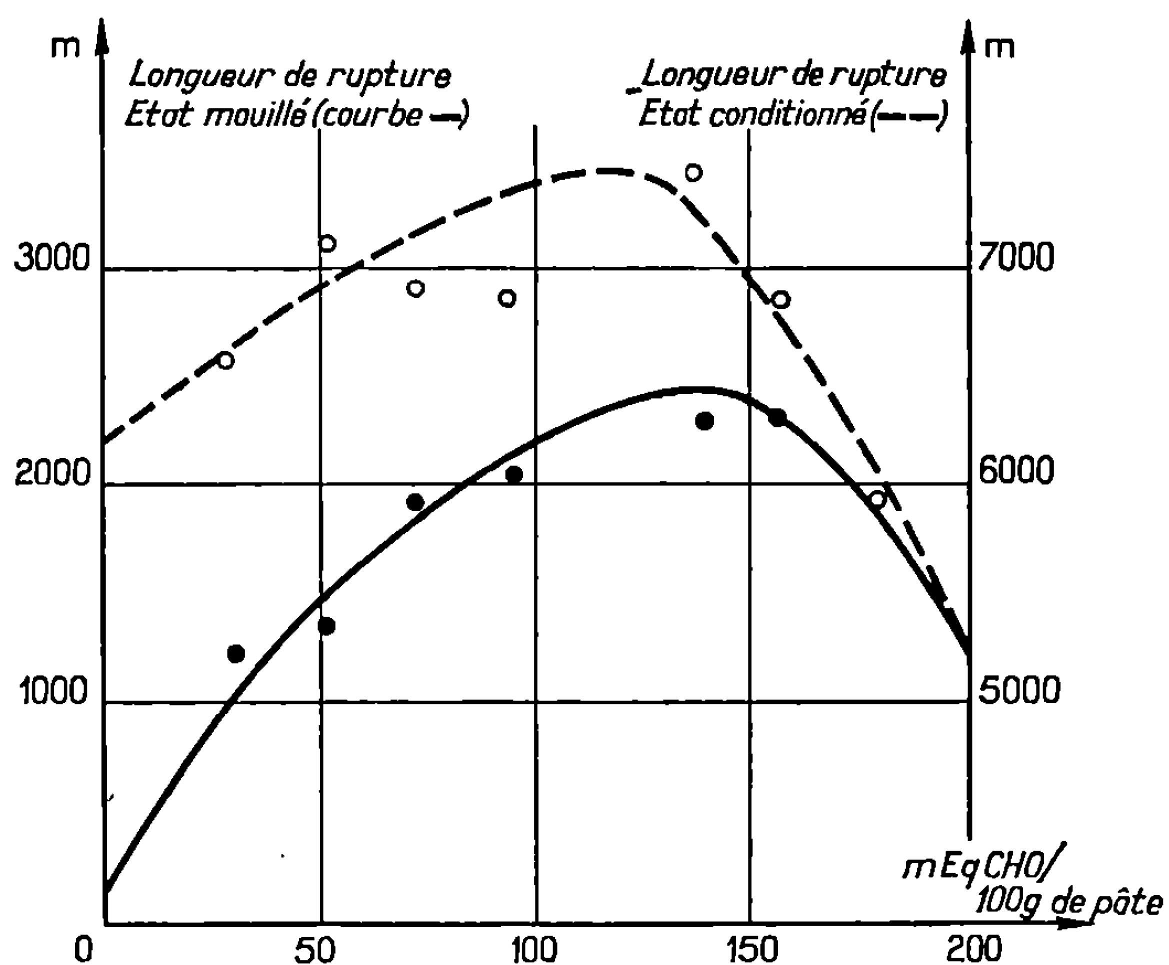


Fig. 5.

de Kubelka-Munk ([6])]. La teneur en groupements carbonyle des pâtes oxydées a été dosée par oximation ([7]).

Avec les échantillons de hêtre on constate les phénomènes suivants :

1° au-dessous de 70 méquiv aldéhydiques pour 100 g de pâte, existence d'une bande d'absorption maximale à 280 nm.

2° à partir de 70 méquiv apparition d'une bande à 250 nm et diminution de celle à 280 nm.

Sur les échantillons de viscose BX la même évolution est constatée : au-dessus de 70 méquiv aldéhydiques pour 100 g de pâte apparition et développement de la bande à 250 nm et dispatition de celle à 280 nm.

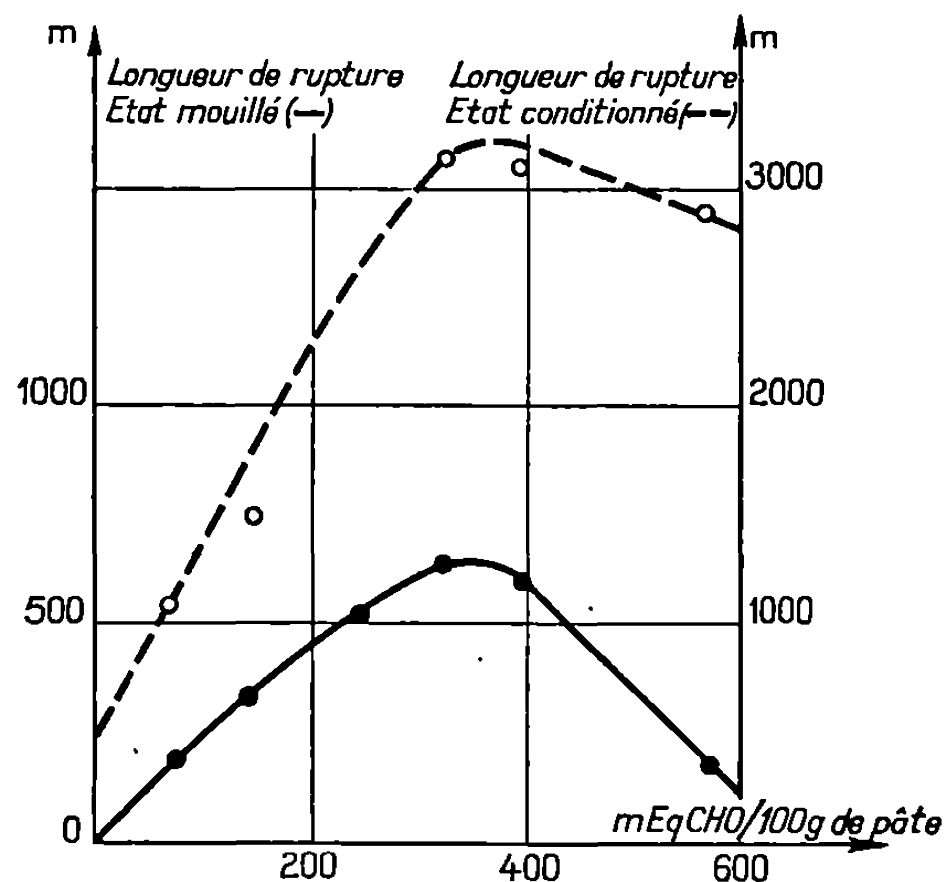


Fig. 6.

Les résultats montrent qu'au cours de l'oxydation et plus précisément à partir de 70 méquiv aldéhydiques pour 100 g de pâte, il se produit une transformation chimique de la cellule oxydée.

D'autre part, des analyses similaires effectuées sur le trioxyméthylène et le polyoxyéthylène-glycol portant tous deux des liaisons du type C—O—C mettent également en évidence l'existence de la bande à 250 nm.

Par analogie nous pouvons envisager dans la cellulose oxydée à partir d'une certain taux de fonctions aldéhydiques la formation de liaisons du même type; ces liaisons se produisant entre chaînes cellulosiques et vraisemblablement au cours du séchage ([4]) contribuent à l'accroissement des caractéristiques physiques du papier à l'état conditionné et à l'état mouillé jusqu'à un certain degré d'oxydation (*fig.* 5 et 6).

Les caractéristiques décroissent ensuite, ce qui s'explique par une dégradation structurale des fibres cellulosiques (baisse de l'indice de cristallinité [([8]), ([9])] et du degré de polymérisation). Afin de confirmer, et de quantifier, ce phénomène de réticulation des chaîmes cellulosiques oxydées par le métaperiodate de sodium, des études se poursuivent par cette méthode de même que par d'autres techniques : spectrophotométrie dans l'infrarouge, analyse thermique différentielle, diffraction aux rayons X.

(*) Séance du 28 octobre 1970.

(¹) S. H. Zeronian, *Svensk Papperstid.* 66, 1963, p. 707.

(²) S. H. Zeronian, F. L. Hudson et R. H. Peters, *T. A. P. P. I.*, 47, 1964, p. 9.

([3]) G. M. NABAR, V. A. SCHEMAS et S. M. MEGHAL, *Current Science*, 33, 1964, p. 8.
([4]) P. LUNER, E. ERIKSSON, K. P. VEMURI et B. LEOPOLD, *T. A. P. P. I.*, 50, 1967, p. 1 et 37.
([5]) J. SILVY, *Revue d'Optique*, 40, 1961, p. 495.
([6]) J. F. LE NEST, *Thèse de 3e cycle*, Grenoble, 1970, p. 55.
([7]) J. F. LAFAYE, J. P. QUILES et M. CHENE, *Chim. Anal.*, 49, n° 4, 1967, p. 200.
([8]) S. P. ROWLAND et E. R. COUSINS, *J. Pol. Sei.*, Part. A_1, 1966, p. 793.
([9]) J. CHIAVERINA, J. P. QUILES et R. LAZARO, *Cell. Chem. and Tech.* (à paraître).

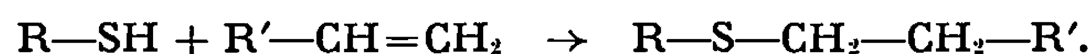
(*Laboratoire de Chimie physique,*
École Française de Papeterie,
44, avenue Félix-Viallet,
38-*Grenoble, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'addition par voie radicalaire de thiols sur quelques composés aromatiques et hétérocyclique à chaîne allylique en présence de peroxyde de diterbutyle comme agent amorceur.* Note (*) de Mme **Andrée Gaiffe** et M. **Jean-Louis Zénou**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient la réaction d'addition radicalaire de certains thiols sur quelques arylallyles et sur l'allyl-2 thiophène.
Les radicaux libres amorceurs sont produits par la décomposition par thermolyse du peroxyde de diterbutyle. Ils obtiennent avec des rendements satisfaisants les composés d'addition attendus.

Nous avons précédemment [(1), *a*, *b*, *c*] indiqué qu'il était possible de fixer sur la liaison oléfinique de dérivés allyliques par voie radicalaire des composés organiques du soufre tels que thiols et esters de thiols par l'intermédiaire de radicaux libres intervenant transitoirement dans la réaction [(2), (3)]. Les radicaux libres sont produits, ici, par la dissociation thermique du peroxyde de diterbutyle.

La réaction d'addition est la suivante :



$$R{-}SH + R'{-}CH{=}CH_2 \rightarrow R{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}R'.$$

Il n'existe pas à notre connaissance de travaux effectués sur l'addition de radicaux thiyle sur des chaînes allyliques.

Nous avons utilisé les thiols suivants : acide thioglycolique, thioglycolate de méthyle, acide thiolactique, thioglycol, thiophénol, acide thioacétique, ainsi que les dérivés allyliques suivants : allylbenzène, phényl-5-pentène, phényl-5-méthyl-5-pentène, isopropyl-1-allyl-4-benzène, allyl-1-naphtalène, allyl-1-méthyl-2-naphtalène, allyl-2-thiophène préparés par la méthode de Tiffeneau à partir des dérivés bromés correspondants.

Le mode opératoire est indiqué dans une Note précédente [(1), *a*].

Les résultats sont groupés dans les tableaux suivants.

Dérivés allyliques.

Produits.	É (°C/mm Hg).	n_D 20°.	Rdt (%).
Allylbenzène	156/760	1,5139	60
Phényl-5-pentène	87/12	1,5065	65
Phényl-5-méthyl-5-pentène (*)	92/15	1,5030	66
Isopropyl-1-allyl-4-benzène	86/10	1,5050	60
Allyl-1-naphtalène	130/10	1,6137	80
Allyl-1-méthyl-2-naphtalène (*)	97/0,5	1,6105	74
Allyl-2-thiophène	45/8	1,5370	45

(*) Ces deux composés ne figurent pas, à notre connaissance, dans la littérature.

Addition sur l'allylbenzène.

Produits.	É (°C/mm Hg).	n_D 21°.	Rdt (%).
Acide (phényl-3-propyl)-1-thioéthanoïque	204/2	1,5530	52
(phényl-3-propyl)-1-thioéthanoate de méthyle	141/0,2	1,5340	65
Acide (phényl-3-propyl)-1-thio-2-propanoïque	171/0,5	1,5415	37
(phényl-3-propyl)-1-thioéthanol	161/0,8	1,5560	61
(phényl-3-propyl)-1-thiobenzène	164/0,8	1,6050	45
Acétate de S (phényl-3-propyl-1-)	101/0,2	1,5420	42

Addition sur le phényl-5-pentène.

Produits.	É (°C/mm Hg).	n_D 21°.	Rdt (%).
Acide (phényl-5-pentyl)-1-thioéthanoïque (*)	192/1	–	73
(phényl-5-pentyl)-1-thioéthanoate de méthyl	157/0,8	1,5250	74
Acide (phényl-5-pentyl)-1-thio-2-propanoïque	184/0,8	1,5368	55
(phényl-5-pentyl)-1-thioéthanol	156/1	1,5435	68
(phényl-5-pentyl)-1-thiobenzène	160/1	1,5811	54
Acétate de S (phényl-5-pentyl-1-)	124/0,8	1,5331	72

(*) F 32°.

Addition sur le phényl-5-méthyl-5-pentène.

Produits.	É (°C/mm Hg).	n_D 23°.	Rdt (%).
Acide (phényl-5-méthyl-5-pentyl)-1-thioéthanoïque	190/1	1,5370	60
(phényl-5-méthyl-5-pentyl)-1-thioéthanoate de méthyle	148/0,5	1,5211	57
Acide (phényl-5-méthyl-5-pentyl)-1-thio-2-propanoïque	182/1	1,5279	75
phényl-5-méthyl-5-pentyl)-1-thioéthanol	154/0,8	1,5385	65
(phényl-5-méthyl-5-pentyl)-1-thiobenzène	165/0,5	1,5728	78
Acétate de S (phényl-5-méthyl-5-pentyl-1-)	126/0,8	1,5300	56

Addition sur l'isopropyl-1-allyl-4-benzène.

Produits.	É (°C/mm Hg).	n_D 23°.	Rdt (%).
Acide (*p*-isopropyl phényl-3-propyl-1-thioéthanoïque	184/1	1,5385	76
(*p*-isopropyl phényl-3-propyl)-1-thioéthanoate de méthyle	148/1	1,5245	63
Acide (*p*-isopropyl phényl-3-propyl)-1-thio-2-propanoïque	182/1	1,5318	68
(*p*-isopropyl phényl-3-propyl)-1-thioéthanol	150/0,5	1,5427	50
(*p*-isopropyl phényl-3-propyl)-1-thiobenzène	158/0,8	1,5770	50
Acétate de S (*p*-isopropyl phényl-3-propyl-1-)	117/1	1,5312	38

Addition sur l'allyl-1-naphtalène.

Produits.	É (°C/mm Hg).	n_D 20°.	Rdt (%).
Acide (naphtyl-3-propyl)-1-thioéthanoïque	234/1	1,6080	50
(naphtyl-3-propyl)-1-thioéthanoate de méthyle	181/1	1,5949	58
Acide (naphtyl-3-propyl)-1-thio-2-propanoïque	214/0,8	1,5962	53
(naphtyl-3-propyl)-1-thioéthanol	189/0,5	1,6232	70
(naphtyl-3-propyl)-1-thiobenzène	190/0,5	1,6419	72
Acétate de S (naphtyl-3-propyl-1-)	158/0,2	1,6100	60

Addition sur l'allyl-1-méthyl-2-naphialène.

Produits.	É (°C/mm Hg).	n_D 23°.	Rdt (%).
Acide [(méthyl-2-naphtyl)-3-propyl]-1-thioéthanoïque.	228/2	1,6129	45
[(méthyl-2-naphtyl)-3-propyl]-1-thioéthanoate de méthyle	204/2	1,5985	52
Acide [(méthyl-2-naphtyl)-3-propyl]-1-thio-2-propanoïque	216/1,5	1,5970	35
[(méthyl-2-naphtyl)-3-propyl]-1-thioéthanol	196/0,1	1,6125	58
[(méthyl-2-naphtyl)-3-propyl]-1-thiobenzène	208/1	1,6270	65
Acétate de S (méthyl-2-naphtyl)-3-propyl-1	164/1	1,6080	53

Addition sur l'allyl-2-thiophène.

Produits.	É (°C/mm Hg).	n_D 22°.	Rdt (%).
Acide [(thiényl-2)-3-propyl]-1-thioéthanoïque	164/1	1,5638	64
[(thiényl-2)-3-propyl]-1-thioéthanoate de méthyle	127/1	1,5439	68
Acide [(thiényl-2)-3-propyl]-1-thio-2-propanoïque	155/1	1,5462	58
[(thiényl-2)-3-propyl]-1-thioéthanol	146/1	1,5675	72
[(thiényl-2)-3-propyl]-1-thiobenzène	146/1	1,6075	77
Acétate de S [(thiényl-2)-3-propyl-1]	106/1	1,5582	54

Il nous a semblé intéressant d'établir un parallèle entre l'addition de thiols, par voie radicalaire, sur des composés allyliques et l'hydrobromuration radicalaire de ces mêmes dérivés allyliques en application de l'effet Kharash ([4]), ce qui constitue une anomalie à la règle de Markownikoff. Les radicaux libres sont produits, ici aussi, par la décomposition par thermolyse du peroxyde de diterbutyle.

Mode opératoire. — Dans un récipient cylindrique suffisamment haut et refroidi extérieurement on place une mole d'arylallyle et une quantité de peroxyde de diterbutyle (correspondant à 10 % en poids de carbure). On laisse barboter pendant 3 h une mole et demie de HBr sec et gazeux. On élimine le HBr non réagi par plusieurs lavages avec une solution de soude à 20 %, puis on détruit le peroxyde de D. T. B. non décomposé par une petite quantité d'hydrosulfite de sodium et on lave plusieurs fois à l'eau. La solution organique est décantée, séchée sur $CaCl_2$, puis soumise à la distillation fractionnée sous pression réduite.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Produits.	É (°C/mm Hg).	n_D 20°.	Rdt (%).
Bromo-5-phényl-1-pentane	148/12	1,5369	55
Bromo-5-phényl-1-méthyl-1-pentane	145/12	1,5382	42
(*p*-isopropyl phényl)-3-bromo-1-propane	144/8	1,5405	48
Bromo-1 (naphtyl-1)-3-propane	123/0,5	1,6225	35
Bromo-1 [(méthyl-2 naphtyl)-1]-3-propane (*)	151/1	–	20
Bromo-1 (thiényl-2)-3-propane	94/8	1,5640	65

(*) F 71° (recristallisation dans l'alcool).

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) *a*. J. F. PALLAUD et R. PALLAUD, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2150; *b*. J. M. PABIOT et R. PALLAUD, *Ibid.*, 271, série C, 1970, p. 150; *c*. A. GAIFFE et J. CASTANET, *Ibid.*, 271, série C, 1970, p. 1012.

(2) M. S. KHARASH, A. T. READ et F. R. MAYO, *Chemistry and Industry*, 57, 1938, p. 752.

(3) JONES et REID, *J. Amer. Chem.-Soc.*, 60, 1938, p. 2452.

(4) M. S. KHARASH et F. MAYO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2468.

*(Laboratoire
de Chimie organique appliquée,
Faculté des Sciences
de Paris,
E.N.S.C.P.,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie,
75-Paris, 5e.)*

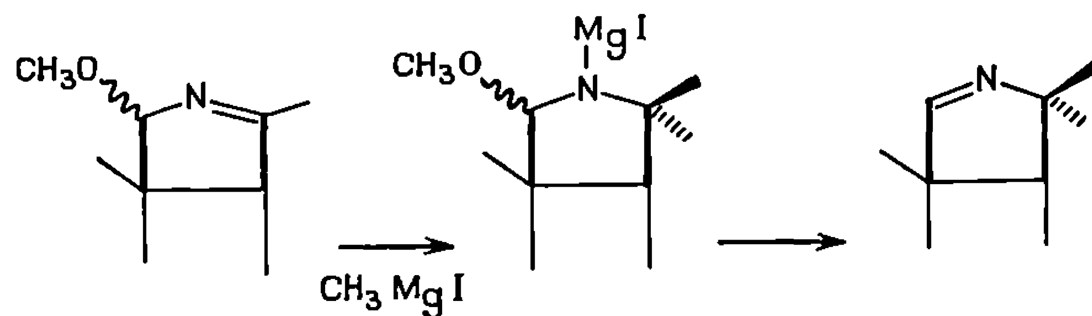
CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques CXIII* ([11]). *Synthèses partielles à partir de la conessine de dérivés du méthyl-*20 (5 α) *prégnane-*18.20 *substitués.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Alazard** et **Xavier Lusinchi**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les propriétés électrophiles en 20 d'une nitrone-20 (N) et d'une imine-20 (N) méthoxylée en 18 dérivées de la conanine permettent d'introduire un méthyle en 20 et de préparer plusieurs dérivés du méthyl-20 (5 α) prégnane-18.20 substitués.

La synthèse partielle de dérivés du prégnane substitués en 18 et alcoylés en 20 a été effectuée par fonctionnalisation radicalaire en 18 à partir d'alcools tertiaires du type 1 ([1]) et par dialcoylation à l'aide d'organomagnésiens mixtes de lactones étianiques du type 2 ([2]).

Les propriétés électrophiles de l'imine α-méthoxylée 3 ([3]) et de la nitrone 4 ([4]) permettent d'envisager des synthèses analogues à partir de la conessine. L'introduction d'un méthyle en 20 à partir de ces dérivés et la préparation d'un certain nombre de produits auxquels ils donnent accès font l'objet de la présente Note.

L'imine-18 (N) méthylée en 20, 8, ($C_{22}H_{35}N = 313,51$; F 139-140°; $[\alpha]_D + 55°$; $M^+ = 313$) peut être obtenue en une étape par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur l'imine α-méthoxylée 3 ([12]) (schéma 1) :



Shéma 1.

Elle peut être également obtenue à partir de la nitrone 4 ([13]) par la suite des réactions :

1° action de l'iodure de méthylmagnésium (hydroxylamine 5 : $C_{22}H_{37}ON = 331,52$; F 187-189°; $[\alpha]_D + 25°$; $M^+ = 331$);

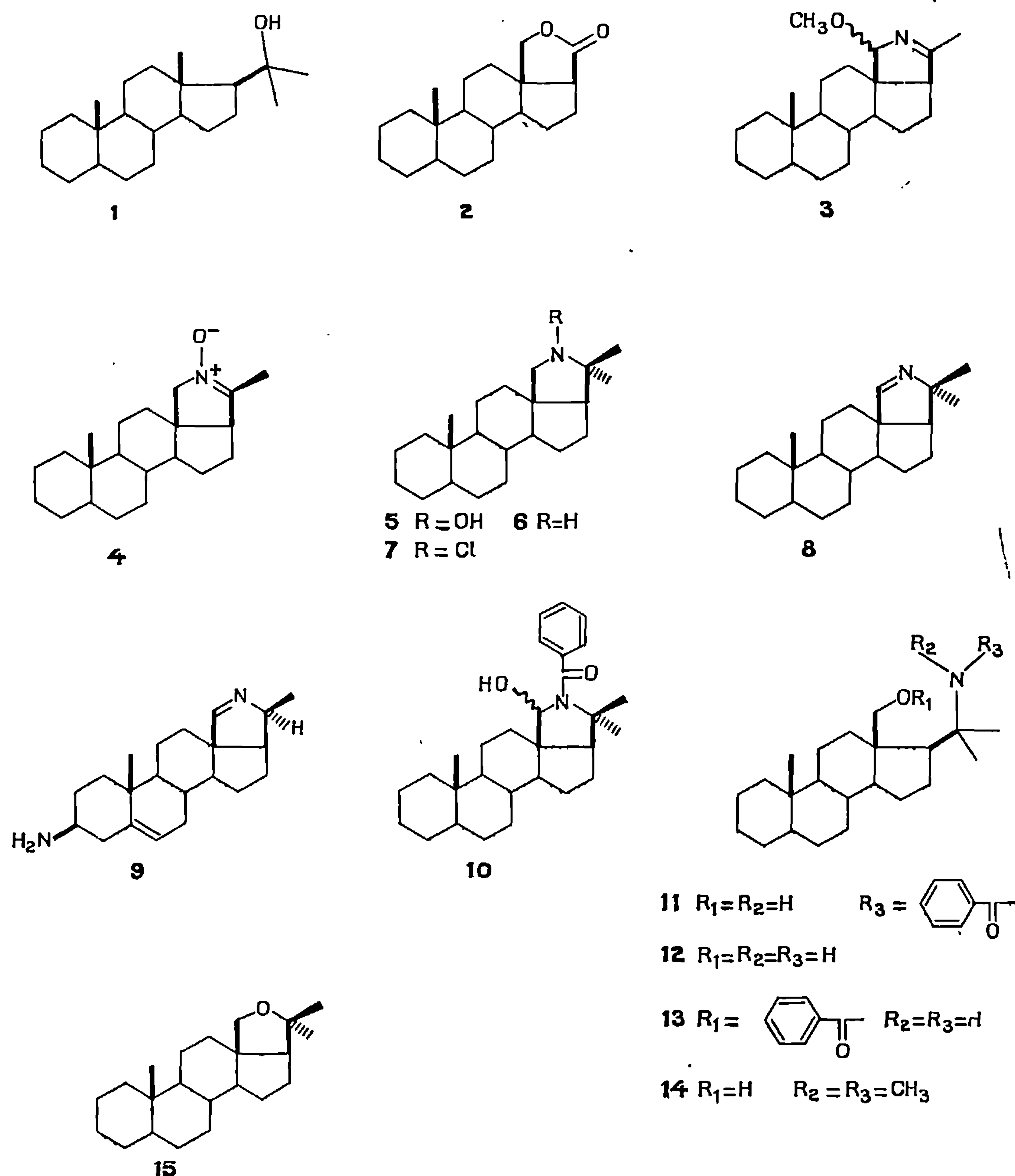
2° hydrogénolyse par l'étain en milieu chlorhydrique (amine 6 : $C_{22}H_{37}N = 315,52$; F 142-143°; $[\alpha]_D + 29°$; $M^+ = 315$;

3° action de l'acide hypochloreux (chloramine 7 : $C_{22}H_{36}NCl = 349,99$; F 160°; $[\alpha]_D + 41,5°$; $M^+ = 349$ et 351);

4° déshydrohalogénation par le chlorure de lithium dans le diméthylformamide en présence de carbonate de lithium (imine 8).

L'imine 8 présente la réactivité chimique des Δ^1-pyrrolines, étudiées dans notre laboratoire à propos de la conkurchine, 9, et des alcaloïdes

du *Prosopis africana* [(6), (11)]. L'action du chlorure de benzoyle en milieu alcalin conduit au mélange des deux benzamido-carbinols cycliques épimères en 18, 10 (distingués en RMN), qui sont ouverts par réduction



avec le borohydrure de sodium (amide-alcool 11 : $C_{29}H_{43}O_2N = 437{,}64$; F 252°; $[\alpha]_D + 40°$; $M^+ = 347$). L'hydroxy-18 amino-20 méthyl-20 (5α) prégnane 12 est finalement obtenu par hydrolyse de l'amide en milieu alcalin (180° à l'autoclave).

L'amido-alcool 11 conduit en milieu suffisamment acide (éthanol, eau, acide sulfurique 9 N) à l'éther 15 (76 %) ($C_{22}H_{36}O = 316{,}51$; F 148°; $[\alpha]_D + 20°{,}5$; $M^+ = 316$). En milieu moins acide (1 à 2 N) le transfert d'acyle

généralement observé (7) conduisant à l'amino-ester 13 ($C_{29}H_{43}O_2N = 437,64$; F 130-200° (14) ; $[\alpha]_D + 18°,5$; $M^+ = 437$), devient prépondérant. La formation d'éther est supprimée dans un solvant aprotique (chlorure de méthylène, acide tosylique).

La formation de l'éther 15, à rapprocher des réactions d'élimination observées pour certains amides en milieu acide (8), résulte de l'action convergente de plusieurs facteurs : accumulation des alcoyles en 20 favorisant une dissociation hétérolytique de la liaison C—N, présence du noyau aromatique stabilisant le groupe partant dans l'hypothèse envisageable de la formation intermédiaire d'un nitrilium (9), proximité de l'hydroxyle favorisant une substitution nucléophile intramoléculaire par ce dernier au lieu des éliminations généralement observées (8) (schéma 2) :

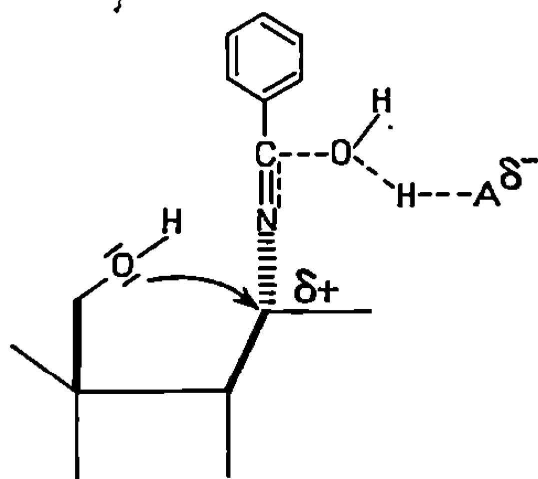


Schéma 2.

Le rôle joué par la présence d'un carbone tertiaire en 20 est confirmé par la réactivité en milieu acide du dérivé diméthylamino-20, 14 ($C_{24}H_{43}ON = 361,59$; F 191° ; $[\alpha]_D + 5°,5$; $M^+ = 361$). Ce dernier ne peut en particulier être obtenu à partir de 12 dans les conditions d'Eschweiler-Clarke (H—COOH, HCHO, H_2O), la vitesse de formation du dérivé diméthylamino intermédiairement formé étant inférieure à la vitesse de transformation de ce dernier en milieu acide pour conduire à l'éther 15 (15).

Les résultats obtenus pour la méthylation de l'imine méthoxylée 3 et de la nitrone 4 permettent d'envisager l'introduction à partir de ces composés de chaînes carbonées sur un stéroïde 18-20 substitué. La grande stéréospécificité observée lors de la réduction nucléophile d'imines, de nitrones ou d'immonium-20 (N) [(4a), (10)] permet de prévoir une stéréospécificité analogue pour l'introduction d'un alcoyle à partir de 3 et 4 avec introduction préférentielle par la face α.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) G. Cainelli, B. Kamber, J. Keller, M. Lj. Mihailovic, D. Arigoni et O. Jeger, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 518.

(2) J. Hora, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 31, 1966, p. 2737.

(3) X. Lusinchi et P. Milliet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 932.

(4) (*a*) X. Lusinchi, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 177 ; (*b*) J. Parello, R. Beulgelmans, P. Milliet et X. Lusinchi, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5087.

([5]) R. Bonnett, R. F. C. Brown, W. M. Clark, I. O. Sutherland et Sir A. Todd, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2094.

([6]) M.-M. Janot, F. X. Jarreau, M. Truong-Ho, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1555.

([7]) L. Labler et F. Sorm, *Coll. Czech., Chem. Comm.*, 24, 1959, p. 2975.

([8]) (*a*) H. Bockova et K. Syhora, *Coll. Czech., Chem. Comm.*, 31, 1966, p. 3790; (*b*) M. Fetizon et N. Moreau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2404; (*c*) J. J. Ritter et P. P. Minieri, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4045.

([9]) H. P. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 1279.

([10]) H. Favre et B. Marinier, *Canad. J. Chem.*, 36, 1958, p. 429.

([11]) Alcaloïdes stéroïdiques CXII : Q. Khuong-Huu, C. Monneret, J. Einhorn, G. Ratle, X. Monseur et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1142.

([12]) M. P. Milliet nous a fourni une quantité appréciable de ce dérivé.

([13]) Cette nitrone est préparée par déshydrogénation de l'hydroxylamine correspondante en présence d'air et d'un sel de cuivre ([5]) : J. Parello, R. Beugelmans, P. Milliet et X. Lusinchi, Résultats non publiés.

([14]) Le transfert inverse de l'acyle sur l'amine se produit à la fusion.

([15]) 14 a été obtenu par action de l'iodure de méthyle en présence de carbonate de sodium sur 12.

(*Groupe des Laboratoires du Centre National de la Recherche Scientifique, Institut de Chimie des Substances naturelles, 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

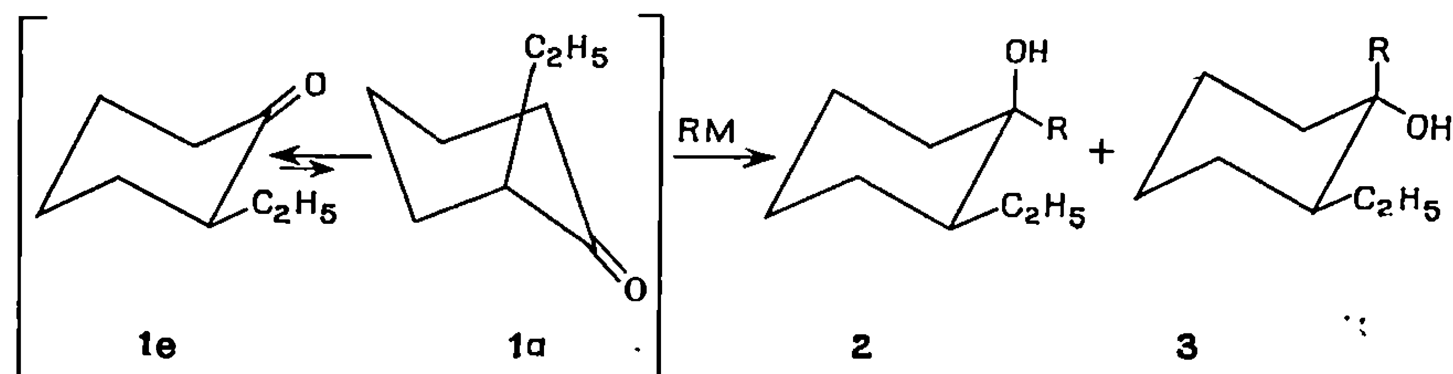
CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'addition d'organométalliques sur les éthyl-2 cyclohexanones.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Battioni** et **Wladyslaw Chodkiewicz**, présentée par M. Henri Normant.

Des organométalliques saturés, allyliques, propargyliques, et acétyléniques sont condensés sur l'éthyl-2 cyclohexanone et sur les *cis* et *trans* tertiobutyl-4 éthyl-2 cyclohexanones. Les proportions et les configurations relatives des cyclohexanols diastéréoisomères obtenus sont déterminées. La conformation comportant l'éthyle en position axiale apparaît peu importante dans l'état de transition pour l'éthyl-2 cyclohexanone.

Afin d'approfondir l'étude du cours stérique de l'addition d'organométalliques sur les cyclohexanones [(1), (2)], la contribution des deux conformations possibles pour l'éthyl-2 cyclohexanone est examinée par comparaison au système rigide correspondant.

L'obtention des éthyl-2 cyclohexanols secondaires et l'étude de leur stéréoisomérie a fait l'objet d'un certain nombre de travaux [(3), (4)]. Des diéthyl-1.2 cyclohexanols ont été également obtenus (5).

L'équilibre conformationnel des tertiobutyl-4 éthyl-2 cyclohexanones *cis* et *trans* a été étudié (6). On peut en conclure à une conformation préférentielle 1 *e* pour l'éthyl-2 cyclohexanone.



Une entrée équatoriale prééfrentielle est observée avec les organométalliques saturée, allyliques et propargyliques (tableau I). Une inversion de l'entrée se produit dans le cas des acétyléniques; les proportions des deux alcools diastéréoisomères peuvent toutefois varier selon le métal de l'organométallique.

Dans chaque série, les éthyl-2 cyclohexanols tertiaires sont reliés entre eux par hydrogénation totale des chaînes insaturées, comportant le même nombres d'atomes de carbone. A cet effet, l'éthynyl-1 éthyl-2 cyclohexanol est transformé en son homologue propynylique selon (7). La corrélation est effectuée par chromatographie en phase gazeuse; la plupart des alcools du type **2** présente un temps de rétention plus court que leurs épimères **1**.

TABLEAU I.

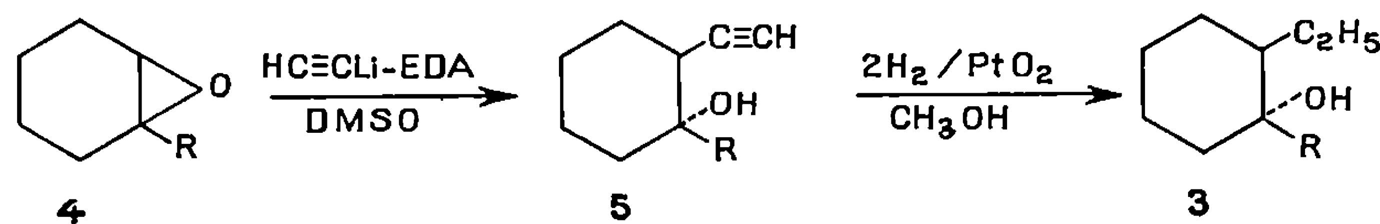
Condensations sur l'éthyl-2 cyclohexanone.

Réactif.	Solvant ([a]).	Proportions. 2.	3 ([b]).	Rdt % ([c]).	É (°C/mmHg).	δ (OH) ([d]).	
$LiAlH_4$	Éther	28	72	80	84-86/19	3,97	4,22
CH_3MgI ([e])	»	84	16	–	–	–	–
C_2H_5MgBr	THF	95	5	73	95-99/20	3,43	3,71
C_3H_7MgBr	Éther	93	7	70	81-86/2	3,51	3,71
$CH_2=CH—CH_2—MgCl$	»	80	20	60	70-73/16	3,75	3,93
$HC≡C—CH_2—Al\,2/3Br$	»	90 ([f])	10	77	113-117/18	–	–
$HC≡C—CH_2—MgBr$	»	85 ([f])	15	–	–	–	–
$CH_3—C≡C—MgBr$	THF	43 ([f])	57	50	110-112/18	4,59	4,89
$HC≡C—MgBr$	»	50	50	70	98-102/25	4,82	5,11
$HC≡CH$, Na	NH_3 ([g])	40	60	–	–	–	–
$HC≡CH$, Li	»	53	47	–	–	–	–
$HC≡CH$, KOH	THF	25	75	–	–	–	–
$C_6H_5—C≡CH$, KOH	»	29	71	81	110-125/0,1	4,99	5,26

([a]) Condensations effectuées à température ambiante.
([b]) Évaluées avant distillation par CPV et par RMN.
([c]) Condensations généralement effectuées sur 0,03 mole.
([d]) Déplacement chimique, en solution environ 0,2 N dans le DMSO *d*-6, exprimé en parties par million; TMS référence interne.
([e]) Résultats obtenus par Maujean et Ficini ([10]).
([f]) Évaluées après hydrogénation totale du mélange brut.
([g]) La cétone est introduite dans le THF, environ 25 % par rapport au volume d'ammoniac, maintenu à — 40°C. Durée : 2 h.

Dans le DMSO *d*-6, les protons hydroxyliques de tous les alcools du type **2** résonnent systématiquement à champ plus faible, ce qui indique un encombrement relatif plus faible pour l'hydroxyle en position équatoriale, comme nous l'avons déjà observé pour les méthyl-cyclohexanols tertiaires ([1]).

Les cyclohexanols **3**, de référence ($R = H$ ou $CH_3—CH_2$) ont été obtenus par action du complexe acétylure de lithium-éthylènediamine ([8]) sur les époxydes correspondants **4**, suivie d'une hydrogénation totale de la chaîne insaturée.



Afin d'examiner l'incidence stéréochimique de l'équilibre conformationnel de l'éthyl-2 cyclohexanone, l'étude a été étendue aux tertiobutyl-4 éthyl-2 cyclohexanones.

Quelques organométalliques caractéristiques ont été opposés à ces deux cétones, dans les mêmes conditions que pour l'éthyl-2 cyclohexanone (tableau II).

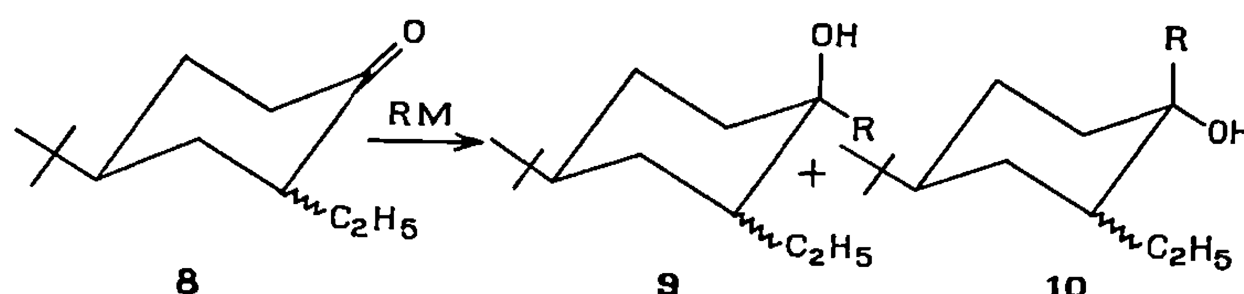
TABLEAU II.

Condensations sur les tertiobutyl-4 éthyl-2 cyclohexanols.

Réactif.	Solvant.	Proportions ([a]). 9.	10.	δ (OH) ([b]). 9.	10.
Éthyl-2 équatorial, 8e :					
$LiAlH_4$	Éther	20	80	3,96 (ω = 5,5)	4,26 (ω = 20)
C_3H_7MgBr	»	92	08	3,47	3,64
$CH_3—C{\equiv}C—MgBr$	THF	28	72	4,52	4,88
$HC{\equiv}CH$, KOH	»	26	74	4,76	5,10
$HC{\equiv}CNa$	NH_3	45	55	–	–
Éthyl-2 axial, 8 a :					
$LiAlH_4$	Éther	7	93	–	4,28 (ω = 18)
$CH_3—C{\equiv}C—MgBr$	THF	Traces	([c])	–	4,91
$HC{\equiv}C—CH_2—Al\,2/3Br$	Éther	»	([c])	–	4,14

([a]) Évaluées sur des produits bruts par CPV et RMN.
([b]) Déplacement chimique en solution environ 0,2 N dans le DMSO *d*-6, exprimé en parties par million; TMS; référence interne.
([c]) Produits sensiblement uniques en CPV et en RMN.
ω : largeur de bande à mi-hauteur, exprimée en hertz.

La détermination de configuration des *cis* et *trans* ([11]) *t*-butyl-4 éthyl-2 cyclohexanols a été effectuée par l'étude en RMN de la largeur du signal (ω) du proton au pied de l'hydroxyle; selon Feltkamp et Franklin ([9]) au proton en position axiale correspond la plus grande largeur de bande.



a : éthyle axial; *e* : éthyle équatorial.

Les alcools tertiaires des deux séries sont reliés aux *t*-butyl-4 éthyl-2 cyclohexanols par l'examen en RMN des protons hydroxyliques dans le DMSO *d*-6.

Pour la *trans t*-butyl-4 éthyl-2 cyclohexanone, le groupe éthyle en position axiale encombre considérablement la face équatoriale et, de ce fait, on observe une entrée axiale hautement sélective.

Le comportement de la *cis t*-butyl-4 éthyl-2 cyclohexanone est plus complexe; il se rapproche de celui des méthyl-cyclohexanones ([1]) et de l'éthyl-2 cyclohexanone. On observe un léger approfondissement de la

stéréosélectivité pour les hydrures et les alcynures, dû vraisemblablement à la conformation bloquée (éthyle en position équatoriale).

Ceci permet de conclure à une contribution importante de la conformation **1e** pour l'éthyl-2 cyclohexanone dans l'état de transition.

(*) Séance du 28 octobre 1970.

(1) F. Rocquet, J. P. Battioni, M. L. Capmau et W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1449.

(2) J. P. Battioni et W. Chodkiewicz, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1556.

(3) G. Vavon et V. M. Mitchowitch, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1929, p. 921.

(4) E. Eliel, M. H. Gianni, T. H. Williams et J. B. Stotters, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 741.

(5) L. Ruzicka et P. Deyer, *Helv. Chim. Acta*, 18, 1935, p. 676.

(6) N. A. Allinger, H. M. Blatter, L. A. Freiberg et F. M. Markowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2999.

(7) M. Duchon d'Engenières, M. Miocque et J. A. Gauthier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 201.

(8) L. Mion, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3199.

(9) H. Feltkamp et N. C. Franklin, *Ann. Chem.*, 683, 1965, p. 55.

(10) M. A. Maujean et J. Ficini, Communication orale aux *Journées de Chimie organique*, Orsay, 18 septembre 1970.

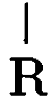
(11) Position relative des groupes alkyle.

(*Équipe de Recherche du C. N. R. S. n° 11, associée au Laboratoire de Recherche de Chimie organique de l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie relative et absolue de cétones et d'alcools dérivés des acides β-ferrocénylpropioniques α-substitués.* Note (*) de MM. Bernard Gautheron, Jean-Claude Leblanc et Claude Moïse, présentée par M. Henri Normant.

Au départ d'acides β-ferrocénylpropioniques α-substitués racémiques et actifs, on isole, par cyclisation, les cétones homo- et hétéropontées puis les alcools qui en dérivent. Les configurations relatives et absolues sont proposées pour les principaux représentants. L'étude RMN met en évidence l'anisochronie des groupes méthyle des dérivés α-isopropylés.

Synthèses en série racémique. — Les acides β-ferrocénylpropioniques α-substitués $FcCH_2CHCO_2H$ 1 peuvent théoriquement conduire



R

par cyclisation à une cétone hétéropontée racémique 2 et à deux cétones homopontées 3 et 3′ également racémiques. Certains composés ont déjà été rapportés pour $R = CH(CH_3)_2$ (1). Nous décrivons ici les résultats obtenus pour quatre séries : série *a* : $R = CH_2C_6H_5$; série *b* : $R = C_2H_5$; série *c* : $R = (CH_2)_3CH_3$ et série *d* : $R = CH(CH_3)_2$.

Les acides 1 ont été synthétisés par la méthode déjà utilisée pour le dérivé isopropylé (1*d*) (1) :



La cyclisation par l'anhydride trifluoroacétique conduit essentiellement à la cétone hétéropontée [98 % pour $R = CH(CH_3)_2$] mais on peut augmenter le rendement en cétones homopontées en réalisant la cyclisation par réaction de Friedel et Crafts interne au départ du chlorure d'acide.

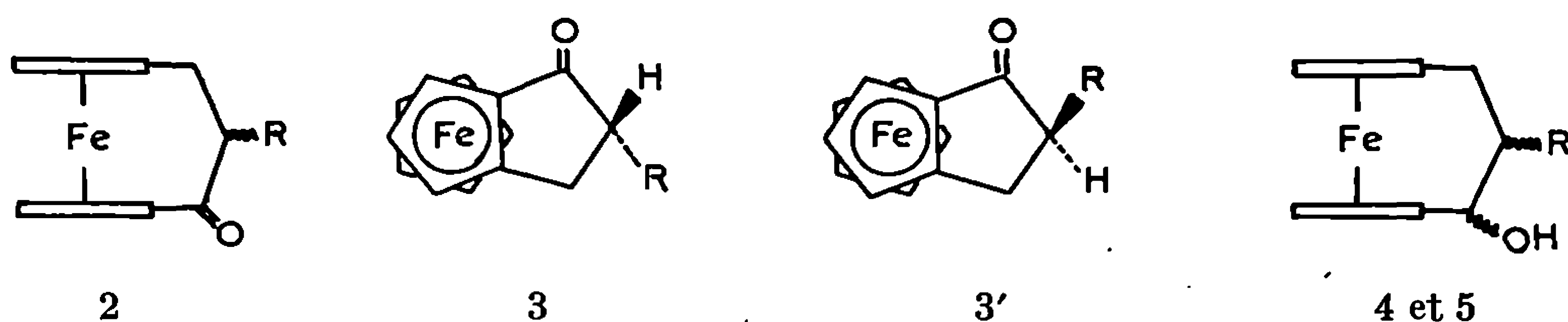


Fig. 1.

Pour les différents cas étudiés nous n'avons isolé qu'une seule cétone homopontée. Elle doit vraisemblablement correspondre à la configuration relative 3 compte tenu de la géométrie du complexe de transition intermédiaire et des propriétés physicochimiques.

Les caractéristiques des acides 1 et des cétones 2 et 3 sont les suivantes :

Acides : 1*a* ($C_{20}H_{20}O_2Fe$), F 148°C; 1*b* ($C_{15}H_{18}O_2Fe$) F 82°C; 1 *c* ($C_{17}H_{22}O_2Fe$), F 112°C.

Cétones : 2*a* ($C_{20}H_{18}OFe$), F 141°C, $\nu_{C=O}$ 1668; 2*b* ($C_{15}H_{10}OFe$), F 79°C, $\nu_{C=O}$ 1670; 2*c* ($C_{17}H_{20}OFe$), F 64°C, $\nu_{C=O}$ 1670; 3*a*, huile, $\nu_{C=O}$ 1696; 3*b*, F 75°C, $\nu_{C=O}$ 1695; 3*c*, huile, $\nu_{C=O}$ 1691.

La réduction des cétones 2 et 3 est théoriquement diastéréogène mais l'action de $LiAlH_4$ apparaît toujours très stéréosélective. Pour les cétones 2 nous n'avons pu isoler les deux alcools stéréoisomères 4 et 5 que pour les deux séries *b* et *d*. Les alcools 4*d* et 5*d* ont déjà été décrits. Les alcools minoritaires qui ont pu être isolés présentent une fréquence de vibration ν_{O-H} plus basse que les alcools majoritaires :

4 *a* ($C_{20}H_{20}OFe$), F 167°C, ν_{OH} 3 633; 4*b* ($C_{15}H_{18}OFe$), F 98°C, ν_{OH} 3 637; 5*b* ($C_{15}H_{18}OFe$), F 82°C, ν_{OH} 3 625; 4*c* ($C_{17}H_{22}OFe$), F 98°C, ν_{OH} 3 632; 4*d* (majoritaire) ν_{OH} 3 635-3 630; 5*d* (minoritaire) ν_{OH} 3 625.

Dans la série homopontée seule la cétone 3*d* a été opposée à $LiAlH_4$. Elle donne un seul alcool ($C_{10}H_{20}OFe$), F 75°C. Les règles d'orientation relatives aux séries homopontées et les caractéristiques spectrales de cet alcool (ν_{OH} à 3 635 et 3 575) imposent une configuration *endo* pour l'hydroxyle.

Synthèses en série active. — L'acide racémique 1 *a* a été dédoublé par l'intermédiaire des sels d'α-phényléthylamine active et la configuration absolue de l'énantiomère dextrogyre a été déterminée selon la technique de dégradation oxydante déjà utilisée pour 1 *d* ([1]). Tous les composés actifs dérivés de l'acide (+) 1 *a* correspondent aux configurations absolues représentées en 1'*a*, 2'*a*, 3 et 4'*a*.

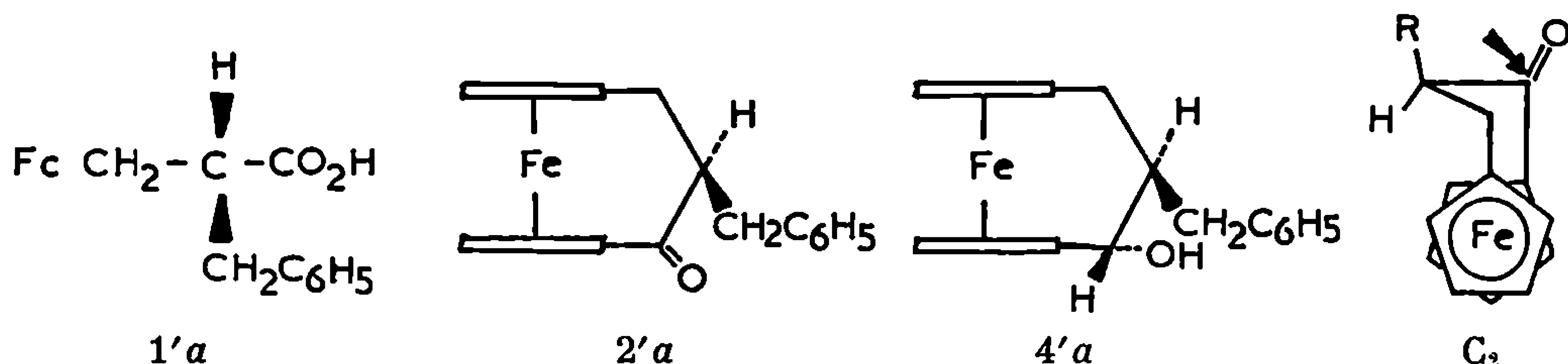


Fig. 2.

Les formes actives suivantes ont été isolées :

Acide (+) 1'*a*, F 145-147°C, $[\alpha]_D$ + 8 ± 1° (C = 4); énantiomère, F 148°C, $[\alpha]_D$ − 8 ± 1° (C = 4)

Cétone (−) 2'*a*, F 139°C, $[\alpha]_D$ − 506 ± 8° (C = 2); énantiomère F 139°C, $[\alpha]_D$ + 530 ± 8° (C = 1,2).

Cétone (−) 3*a*, huile, $[\alpha]_D$ − 39 ± 4°; énantiomère, $[\alpha]_D$ = + 43 ± 4° (C = 9).

Alcool (−) 4'*a*, F 167°C, $[\alpha]_D$ − 26 ± 2° (C = 3,3); énantiomère, $[\alpha]_D$ + 28 ± 2° (C = 4).

Pour ce qui concerne l'alcool, la configuration absolue du carbone porteur de l'hydroxyle a été déterminée par la méthode de dédoublement partiel selon Horeau ([2]). La configuration obtenue correspond à une attaque préférentielle du côté du groupe benzyle, mais l'examen des modèles moléculaires (schéma C_2) montrent que le site de cette attaque correspond en fait au côté le moins encombré.

Après dédoublement cinétique, nous avons en outre isolé les esters « cinétiques » correspondants :

Ester dérivé de l'alcool (—) 4'*a* ($C_{30}H_{30}O_2Fe$), $[\alpha]_D - 34 \pm 4^o$ (C = 10), huile; énantiomère, $[\alpha]_D + 41 \pm 4^o$ (C = 11), huile.

Dans la série homocondensée, la réduction de la cétone (+) 3*d* conduit à l'alcool *endo* : $[\alpha]_D - 40 \pm 4^o$ (C = 8,8), F 68-71°C; énantiomère, $[\alpha]_D + 36 \pm 4^o$ (C = 6,0), F 70-72°C.

ÉTUDE RMN DES GROUPES DIASTÉRÉOTOPIQUES. — Les spectres RMN ont été relevés pour tous les acides du type 1 et les cétones hétéropontées 2. Ces spectres sont particulièrement typiques pour la série *d* [R = $CH(CH_3)_2$]. En effet, pour la plupart des dérivés de cette série on observe la non-équivalence magnétique des deux groupes méthyle géminés.

Les signaux correspondant aux deux groupes méthyle diastéréotopiques sont des doublets nettement différenciés. La constante de couplage avec le proton « méthyne » est invariante avec la structure ($J \simeq 7$ Hz) mais la différence de glissement chimique entre les deux doublets varie avec la structure.

Cette variation est plus marquée pour les dérivés pontés ($\Delta\delta_{25^oC} = 0{,}02.10^{-6}$ pour l'acide 1*d*; 0,05 pour l'ester éthylique correspondant ; 0,11 pour la cétone 2*d*; 0,25 pour la cétone 3*d*). Dans le cas de la cétone 2*d* les signaux des deux méthyles diastéréotopiques apparaissent, à température ordinaire, comme un triplet dû à la coalescence de deux composantes des doublets. A 120°C, on observe une dissociation de la composante commune ($\Delta\delta_{120^oC} = 0{,}09.10^{-6}$). Cette variation de $\Delta\delta$ traduit vraisemblablement la diminution de la contribution conformationnelle sur l'anisochronie des deux méthyles.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

([1]) B. GAUTHERON et J. C. LEBLANC, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 431.

([2]) A. HOREAU et H. B. KAGAN, *Tetrahedron*, 1964, p. 2432.

(Laboratoire de Chimie organique générale, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

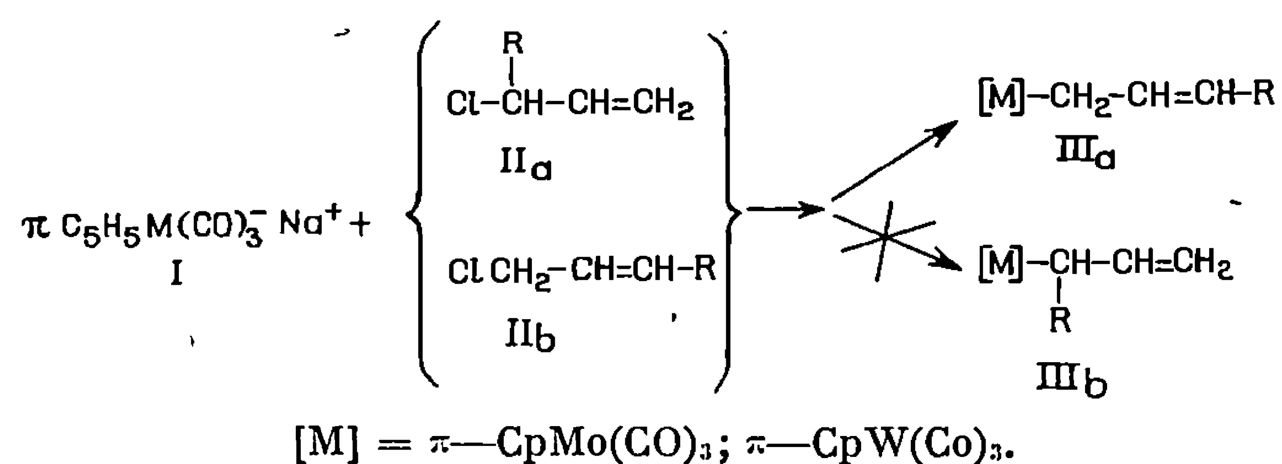
CHIMIE ORGANIQUE. — *Complexes σ-allyliques du fer, du molybdène et du tungstène; insertion d'anhydride sulfureux.* Note (*) de M. **Jean-Yves Merour**, présentée par M. Henri Normant.

Les complexes σ-allyliques du molybdène et du tungstène sont obtenus à partir des chlorures allyliques et de l'anion complexe correspondant; il se forme toujours l'isomère à chaîne linéaire.

L'insertion de l'anhydride sulfureux dans ces complexes a été étudiée.

Des complexes σ-allyliques du π-cyclopentadiényl fer dicarbonyle ont fait l'objet d'une Note précédente [1]; des complexes voisins, du molybdène [3] et du tungstène [4] ont été décrits. Une récente mise au point [2], faisant état de travaux identiques aux nôtres, sur l'insertion de l'anhydride sulfureux dans les complexes σ-allyliques du fer et du molybdène, nous incite à publier nos résultats.

Les complexes σ-allyliques du type (III *a*) peuvent être obtenus par réaction de l'anion métallique (I) sur un halogénure allylique (II *a*) ou (II *b*); la réaction se fait à température ambiante, dans le glyme comme solvant. Elle est terminée en 2 h, les rendements varient entre 40 et 60 % pour les halogénures linéaires; dans le cas d'halogénures ramifiés, ils sont plus faibles (15 à 20 %).



[M] = π—CpMo(CO)$_3$; π—CpW(Co)$_3$.

Quelle que soit la structure ramifiée ou linéaire de l'halogénure (II), on isole seulement le produit (III *a*), isomère à chaîne linéaire, de configuration *trans* dominante. Ces résultats sont semblables à ceux observés pour les complexes σ-allyliques du fer [1] et peuvent être expliqués par l'établissement d'un équilibre dans lequel le composé (III *a*) est largement majoritaire.

La formation du complexe (III *a*) est moins rapide avec les anions π-cyclopentadiényl molybdène tricarbonyle et π-cyclopentadiényl tungstène tricarbonyle qu'avec l'anion π-cyclopentadiényl fer dicarbonyle; ceci est en accord avec la nucléophilicité des anions correspondants [5].



$$[Fe]^- \gg [Mo]^- \geq [W]^-.$$

TABLEAU I.

Halogénure (II)	Complexe (*) (III).	RMN (a). Multiplicité.	RMN (a). δ (10⁻⁶).	RMN (a). J (Hz).	Fusion (°C).
R = CH_3	[Mo]—CH_2—CH=CH—CH_3 (t; X A B M) (c) (d)	4	M = 1,66	J_{AM} = 1; J_{MB} = 6	64
		4	X = 2,38	J_{AX} = 7	
		7	A, B = 5,50	J_{AB} = 15	
R = C_6H_5	[Mo]—CH_2—CH=CH—C_6H_5 (t; X A B M)	2	X = 2,53	J_{AX} = 7,5	115
		8	A, B = 6,40	J_{AB} = 14	
		(**)	M = 7,26	–	
R = CH_3	[W]—CH_2—CH=CH—CH_3 (t; X A B M)	4	M = 1,69	J_{AM} = 1; J_{MB} = 6	72
		4	X = 2,37	J_{AX} = 7	
		7	A, B = 5,60	J_{AB} = 15	
R = C_6H_5	[W]—CH_2—CH=CH—C_6H_5 (t; X A B M)	2	X = 2,54	J_{AX} = 8	126
		7	A, B = 6,35	J_{AB} ≐ 14	
		(**)	M = 7,30	–	

([a]) « Varian » A 60, TMS réf. int., solution $CDCl_3$. Les cinq protons du coordinat cyclopentadiényl résonnent en un singulet à 5,20.10⁻⁶ [Mo] et 5,35.10⁻⁶ [W].

([b]) Infrarouge « Perkin-Elmer » 237 ou 457, en solution dans $CHCl_3$ ou CCl_4; $\nu_{C\equiv O}$ très intenses. Deux bandes dans la région 2 020 cm⁻¹ et 1920-1930 cm⁻¹.

([c]) A partir de l'halogénure ramifié mélange *cis-trans*; uniquement *trans* à partir de l'halogénure linéaire *trans*.

([d]) *Voir* réf. ([3b]).

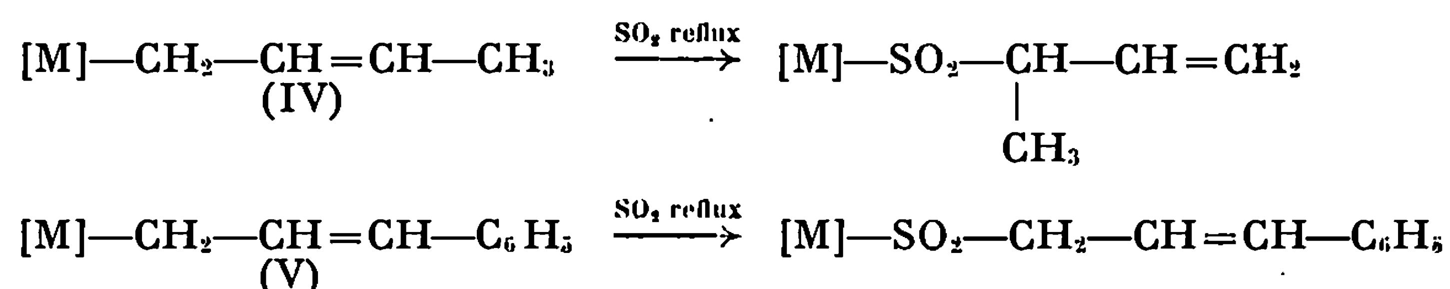
(*) Ces complexes sont cités dans la référence ([2]).

(**) Massif.

L'insertion de l'anhydride sulfureux dans la liaison métal-carbone a fait l'objet de nombreux travaux, notamment ceux de Wojcicki sur les complexes σ-allyliques du fer [([6]), ([7])] et du molybdène [([7]), ([8])], ainsi que d'une mise au point ([2]) de Kitching.

La réaction se fait au reflux de l'anhydride sulfureux en présence du complexes σ (III *a*). Elle est totale en quelques heures. Les complexes σ-allyliques du tungstène ne réagissent pas dans ces conditions.

Les résultats que nous observons sont identiques à ceux trouvés par Downs [([2]), ([7])] avec les mêmes composés, l'insertion de SO_2 se produisant avec retournement de la chaîne allylique dans le cas des composés (IV) et conservation de la structure de cette chaîne dans le cas des composés du type (V).



Dans le cas des composés du type (V), avec M = Fe, nous avons observé un peu de produit ramifié après 3 h de réaction.

TABLEAU II.

	Multiplicité.	δ (10⁻⁶).	J (Hz).	Infra-rouge ([b]).	F (°C).
[Mo]SO_2—CH(M)(CH_3 (X))—CH(A)=CH_2 (BC)	2	X = 1,35	J_{MX} = 6,9	2 055 ([c])	–
	5	M = 3,66	–	1 970 ([c])	136
	6	A, B, C = 5,41	–	1 175 ([d])	–
				1 048 ([d])	–
[Mo]SO_2—CH_2 (X)—CH (A)=(t)CH (B)—C_6H_5 (M)	2	X = 3,9	J_{AX} = 7	2 055 ([c])	–
	m	A, B = 6,45	J_{AB} = 14	1 965 ([c])	(*)
	Massif	M = 7,41	–	1 160 ([d])	–
				1 028 ([d])	–
[Fe]SO_2—CH(M)(CH_3 (X))—CH(A)=CH_2 (BC)	2	X = 1,35	J_{MX} = 7	2 040 ([c])	–
	5	M = 3,55	–	1 992 ([c])	111
	m	A, B, C = 5,75	–	1 175 ([d])	–
				1 042 ([d])	–
[Fe]SO_2—CH_2 (X)—CH (A)=(t)CH (B)—C_6H_5 (M)	2	X = 3,9	J_{AX} = 8	2 056 ([c])	–
	m	A, B = 6,35	J_{AB} = 14	2 012 ([c])	–
	Massif	M = 7,32	–	1 175 ([d])	–
				1 040 ([d])	–

([a]) « Varian » A 60. TMS réf. interne, solution $CDCl_3$. Les cinq protons du coordinat cyclopentadiényle résonnent en un singulet à 5,76.10⁻⁶ pour [Mo] et 5,10.10⁻⁶ pour [Fe].

([b]) Infrarouge « Perkin-Elmer » 237 ou 457, en pastille KBr ou solution $CHCl_3$.

([c]) $\nu_{C=O}$ (très intenses).

([d]) ν_{S-O} (en KBr).

(*) Se décompose dès 100°C.

Les spectres infrarouges permettent d'envisager l'enchaînement M—SO_2—C (O au-dessus et au-dessous de S).

$$\mathrm{M{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle O}{|}}{S}}}{-}C}$$

Les fréquences du vibrateur SO sont déplacées de 100 à 120 cm^{-1} vers les bas nombres d'ondes par rapport aux valeurs attribuées aux sulfones ([9]). Ceci est dû à une forte interaction d_π-d_π entre le métal et le soufre.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

([1]) J. Y. MEROUR et P. CADIOT, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 83.
([2]) W. KITCHING et C. W. FOND, *Organometal. Chem. Rev.*, 5, 1970, p. 314.
([3]) (*a*) M. L. H. GREEN et M. COUSINS, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 889; (*b*) M. GREEN et P. J. GRAIG, *J. Chem. Soc,*, A, 1969, p. 157.
([4]) M. L. H. GREEN et A. N. STEAR, *J. Organometal Chem.*, 1, 1964, p. 157.
([5]) F. G. A. STONE, M. I. BRIJCE et D. M. SHAMOCK, *J. Chem. Soc.*, A, 1970, p. 680.
([6]) J. P. BIBLER et A. WOJCICKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4862.
([7]) R. L. DOWNS, *Diss. Absl.*, B, 29, 1968, p. 1593.
([8]) J. P. BIBLER, A. WOJCICKI, M. GRAZIANI et R. M. MONTESSANO, *J. Organometal. Chem.*, 16, 1969, p. 507.
([9]) K. NAKANISHI, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Moldenday, 1962, p. 54.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le complexe π-allylique du cyclododécatriène-*1.5.9 *avec le chlorure de palladium.* Note (*) de MM. **Michel Genas** +, **Thomas Rüll** et **Georges Le Strat**, présentée par M. Henri Normant.

Quelques essais d'oxydation du cyclododécatriène-1.5.9 par le chlorure de palladium en monocétone, nous ont permis d'isoler le complexe π-allylique du cyclododécatriène-1.5.9. Les différents isomères n'ont pas été séparés. Nous avons observé des réactions secondaires dans certains échantillons (hydrogénation partielle des doubles liaisons, présence des groupes cétones, la formation des échantillons non stœchiométriques).

Un procédé industriel de transformation des oléfines en composés carbonylés a été développé par J. Smidt et coll. ([1]). Il permet de transformer l'éthylène en acétaldéhyde et le propylène en acétone. Dans le cas des oléfines aliphatiques cycliques supérieures, le rendement, mais surtout le taux de conversion, sont faibles et ne permettent pas d'applications pratiques.

Malgré ces indications défavorables, nous avons étudié cette réaction avec le cyclodécatriène-1.5.9. Même si le taux de conversion est faible, cette méthode serait très intéressante si on pouvait faire une oxydation sélective en monocétone. En opérant dans des conditions de température et de durée élevées, nous n'avons obtenu que de très faibles quantités de composés carbonylés.

En chauffant au reflux le cyclododécatriène-1.5.9 (I) avec du chlorure de palladium (II) et du chlorure cuivrique, nous n'avons obtenu que des rendements faibles en produits cétoniques attendus. Nous avons observé la formation d'un complexe insoluble qui précipite, complexe qui, à notre connaissance, n'a jamais été obtenu.

Un mélange d'une solution aqueuse de 5 g de chlorure de palladium à 5 %, 82 ml de l'acide chlorhydrique à 3 %, 3,2 g de chlorure cuivrique et 32,6 g de cyclododécatriène-1.5.9 (*cis-trans-trans*) (1 *e*) a été chauffé au reflux et secoué simultanément pendant 6 h. Après élimination de palladium précipité on isole un solide jaune pâle qui précipite lors du lavage avec l'eau de la phase organique diluée par l'éther. La phase organique contient en dehors du cyclododécatriène récupéré (85 %), 3 ou 4 % des mono et dicétones en C_{12} (bande C=O dans le spectre infrarouge, dosage de la fonction cétone, mais plusieurs pics en C. P. V. après distillation). Le solide jaune pâle filtré est lavé par l'heptane; il fond à 100° avec décomposition dans un capillaire. Par recristallisation dans l'acétone-isopropanol (1 : 1) ou chromatographie sur alumine, le point de fusion et le résultat de la microanalyse ne sont pas modifiés.

La formule de ce complexe est, d'après la microanalyse, $C_{12}N_{17\,à\,19}PdCl$.

Calculé pour $C_{12}H_{17}PdCl$ (%) : C 47,5; H 5,67; Cl 11,7.

Calculé pour $C_{12}H_{19}PdCl$ (%) : C 47,2; H 6,28; Cl 11,65.

Échantillons isolés, trouvé % : C 47,23; H 6,07.

Échantillons chromatographiés, trouvé % : C 47,26; H 6,12; Cl 11,31.

Échantillons recristallisés, trouvé % : C 47,33; H 6,17.

Il est différent du complexe obtenu par E. Kulijian et H. Frye (2) par action du complexe benzonitrile-chlorure de palladium (π) sur le cyclododécatriène-1.5.9 (I). Le composé isolé par les auteurs cités ci-dessus est le complexe σ du cyclododécatriène-1.5.9; sa formule est $C_{12}H_{18}PdCl_2$.

Pour déterminer la nature du complexe que nous avons obtenu, nous nous basons sur les analogies qui existent entre les spectres ultraviolets et RMN de nos échantillons et ceux des complexes π-allyliques avec le chlorure de palladium des cyclènes en C_6, C_7 et C_8 décrits par R. Huttel, H. Dietl et H. Christ (3). Ces auteurs observent trois maximums vers 210-212 mμ (log ε 4,2 à 4,3), 230-238 mμ (log ε 4,0 à 4,3) et 320-330 mμ (log ε 3,1 à 3,4) si le système π-allylique n'est pas conjugué avec une autre double liaison. Nous avons observé des maximums à 202-204 mμ (log ε 4,9), à 238-240 mμ (log ε 4,12 à 4,16) et à 323-325 mμ (log ε 3,29). Ces valeurs étant presque identiques à celles qui sont rapportées par R. Huttel et coll. (3), on peut conclure que les deux complexes ont une structure semblable.

Le spectre RMN confirme la structure π-allylique du complexe et indique par ailleurs l'hydrogénation partielle d'une des doubles liaisons.

On trouve dans les spectres des divers échantillons que nous avons examinés quatre groupes de signaux dont les déplacements chimiques sont en bon accord avec les valeurs citées par Huttel et coll. [(3), (4)] :

— des signaux entre 6,2 et $4{,}5.10^{-6}$ (3,4 à 4,15 H) correspondant aux protons éthyléniques et au proton central du système π-allylique;

— des signaux dus aux deux autres protons du système π-allylique entre 4,5 et 3.10^{-6} (environ 2 H);

— un massif dédoublé entre 3 et $0{,}5.10^{-6}$ (12,5 à 14 H) correspondant aux protons des méthylènes allyliques et cyclaniques.

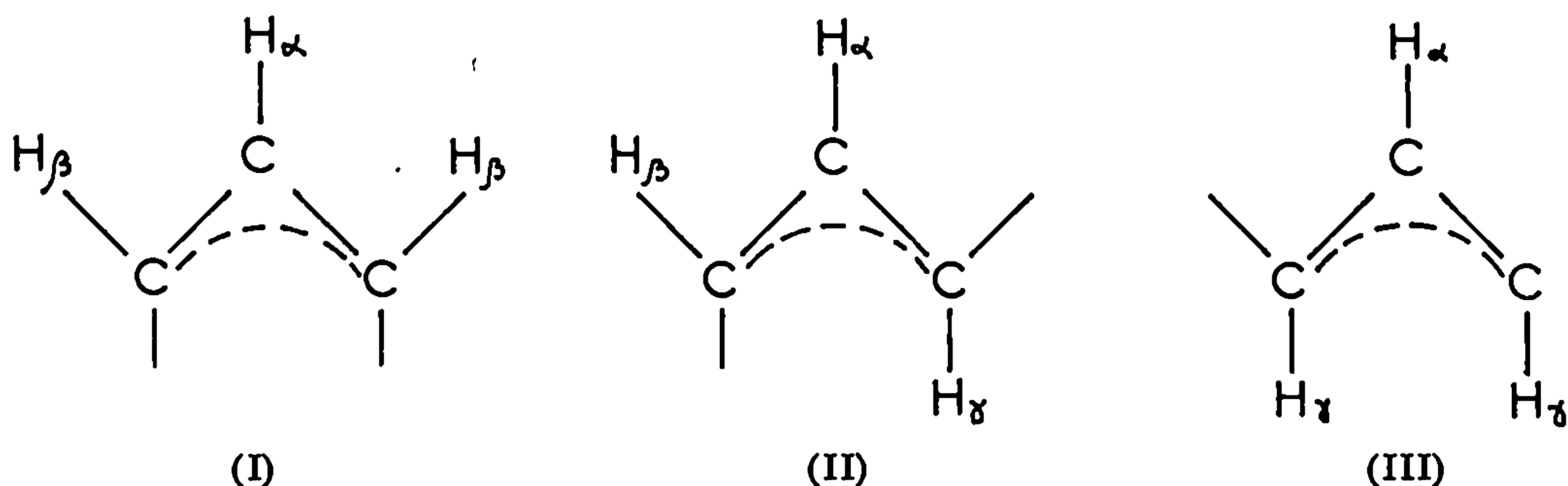
Pour le composé de formule $C_{12}H_{17}PdCl$, on devrait observer 10 protons dans cette région et 5 protons entre 6,2 et $4{,}2.10^{-6}$ alors que pour un produit $C_{12}H_{19}PdCl$ correspondant à l'hydrogénation d'une double liaison, on devrait trouver dans ces régions respectivement 3 et 14 protons.

Donc, ceci confirme ce qu'indiquait déjà l'analyse : il y a eu hydrogénation partielle d'une des doubles liaisons.

Il est curieux d'observer une réaction d'hydrogénation dans une réaction d'oxydation mais il ne faut pas oublier que le palladium métal précipite au cours de la réaction et est à son tour attaqué par l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène.

Signalons que R. Huttel et H. Dietl (4) ont étudié le complexe π-allylique du cyclododécène avec du $PdCl_2$. Pour pouvoir interpréter le spectre

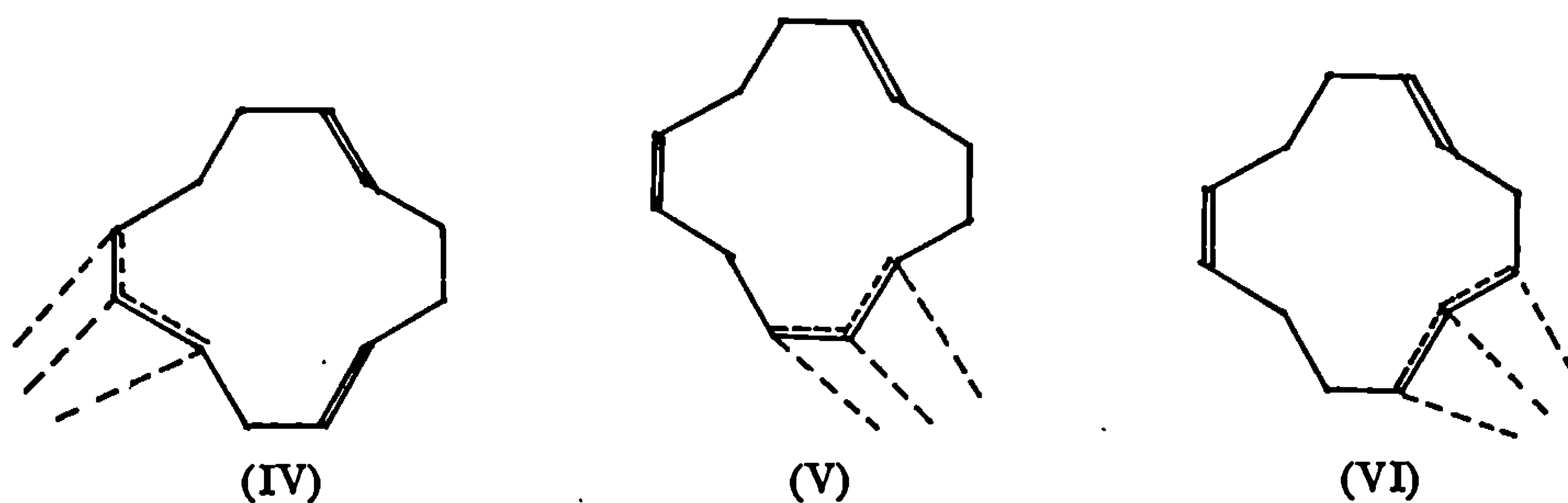
RMN ils ont dû admettre l'existence de trois isomères qui se différencient dans la position respective des trois protons π-allyliques et que nous illustrons dans la figure ci-dessous :



Les auteurs ont montré l'existence de ces isomères dans le complexe qu'ils ont isolé en faisant coïncider le spectre RMN enregistré, au spectre RMN calculé pour divers mélanges des trois isomères (à partir du spectre théorique calculé de chacun de ces isomères).

Dans notre cas, la situation est encore plus compliquée du fait que nous avons utilisé comme matière première le cyclododécatriène-1.5.9 (*cis-trans-trans*) (pureté : 98 %).

Le spectre infrarouge montre que, au cours de la formation du complexe, les doubles liaisons *cis* et *trans* réagissent sans sélectivité. On retrouve dans le spectre infrarouge du complexe la bande de la double liaison *trans* à 860 cm^{-1} et celle de la double liaison *cis* à 690 cm^{-1}. Si la double liaison *cis* est attaquée, nous obtenons un complexe π-allylique avec deux doubles liaisons *trans* (IV). Mais si c'est une double liaison *trans* qui forme le complexe π-allylique, deux isomères de position sont possibles suivant que le complexe π est plus proche de la double liaison *cis* (V) ou de la double liaison *trans* restante (VI).



Au cours de nos essais de purification par chromatographie sur colonne d'alumine ou par cristallisation, nous n'avons isolé aucun de ces isomères et nous n'avons d'ailleurs observé aucun indice d'enrichissement. Notre complexe est donc un mélange d'isomères dans des proportions inconnues.

Nous avons observé dans un ou deux essais la présence de bandes cétoniques de faible intensité dans le spectre infrarouge, ce qui nous montre que les monocétones formées à partir du cyclododécatriène-1.5.9 peuvent à leur tour réagir et donner naissance à un complexe.

Alors que le complexe habituellement isolé a une coloration jaune pâle après purification, nous avons obtenu dans un essai effectué à 80° et sans addition d'acide chlorhydrique concentré, deux échantillons de complexes qui se sont spontanément séparés (par précipitation successive). L'un était de couleur citron, l'autre orange.

Analyse : $C_{12}H_{17}PdCl$, calculé %, C 47,5; H 5,67; Cl 11,7. $C_{12}H_{19}PdCl$, calculé %, C 47,2; H 6,28; Cl 11,65.

Échantillon citron, trouvé % : C 46,21; H 5,84; Cl 11,75.

Échantillon orange, trouvé % : C 48,74; H 6,31; Cl 11,26.

Les spectres infrarouges et RMN du composé citron sont quasi identiques à celui du complexe habituellement isolé, mais la microanalyse est différente (quantité de carbone et hydrogène plus faible et chlore plus fort). Il est possible que cela soit dû à la formation d'une faible quantité de complexe bis π-allylique du cyclododécatriène.

Dans le cas du complexe de couleur orange, on constate au contraire que les teneurs en carbone et hydrogène sont fort élevées et que celle de chlore est faible. Le spectre ultraviolet maximal à 202 mμ (4,86), 235 mμ (4,16), 3,10 mμ (3,34) de ce composé est semblable aux précédents, mais nous observons des différences dans le spectre RMN notamment dans la région des méthylènes les plus déblindés. Ceci exclut la possibilité de formation d'un complexe entre une molécule de chlorure de palladium et deux molécules de cyclododécatriène.

Il est possible que ce produit contienne un peu d'un complexe où le bis-cyclododécatriényl, ou le bis-cyclododécadiényl intervient comme ligand. R. E. Rinehart [5] a en effet indiqué que le complexe cyclooctadiénylpalladiumchloride $(C_8H_{11}PdCl)_2$ peut jouer le rôle de catalyseur de polymérisation.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) (*a*) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Ruttinger et H. Kojer, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 176; (*b*) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier et A. Sabel, *Angew. Chem.*, 74, 1962, p. 93; (*c*) J. Smidt, *Chem. and Ind.*, 1962, p. 54; (*d*) W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier et J. Smidt, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 1575; (*e*) R. Jira, J. Sedlmeier et J. Smidt, *Ann.*, 693, 1966, p. 99.

(2) E. Kuljian et H. Frye, *Z. Naturforsch.*, 19, 1965, p. 651.

(3) R. Huttel, H. Dietl et H. Christ, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 2037.

(4) R. Huttel et H. Dietl, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 1753.

(5) R. E. Rinehart (Uniroyal Ltd), Brevet Canadien n° 807.679 (Dép. U. S. A., 18 juin 1965, Dél., 4 mars 1969).

(*Centre de Recherches-Aquitaine-Organico,*
B. P. n° 25,
91-*Orsay*,
Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de la réaction des fluorure et bromure d'acétyle sur l'anisole en présence d'acide perchlorique.* Note (*) de MM. **Robert Corriu** et **Guy Dabosi**, transmise par M. Max Mousseron.

Nous avons étudié les cinétiques d'acétylation de l'anisole par CH_3COF et CH_3COBr catalysées par $HClO_4$.

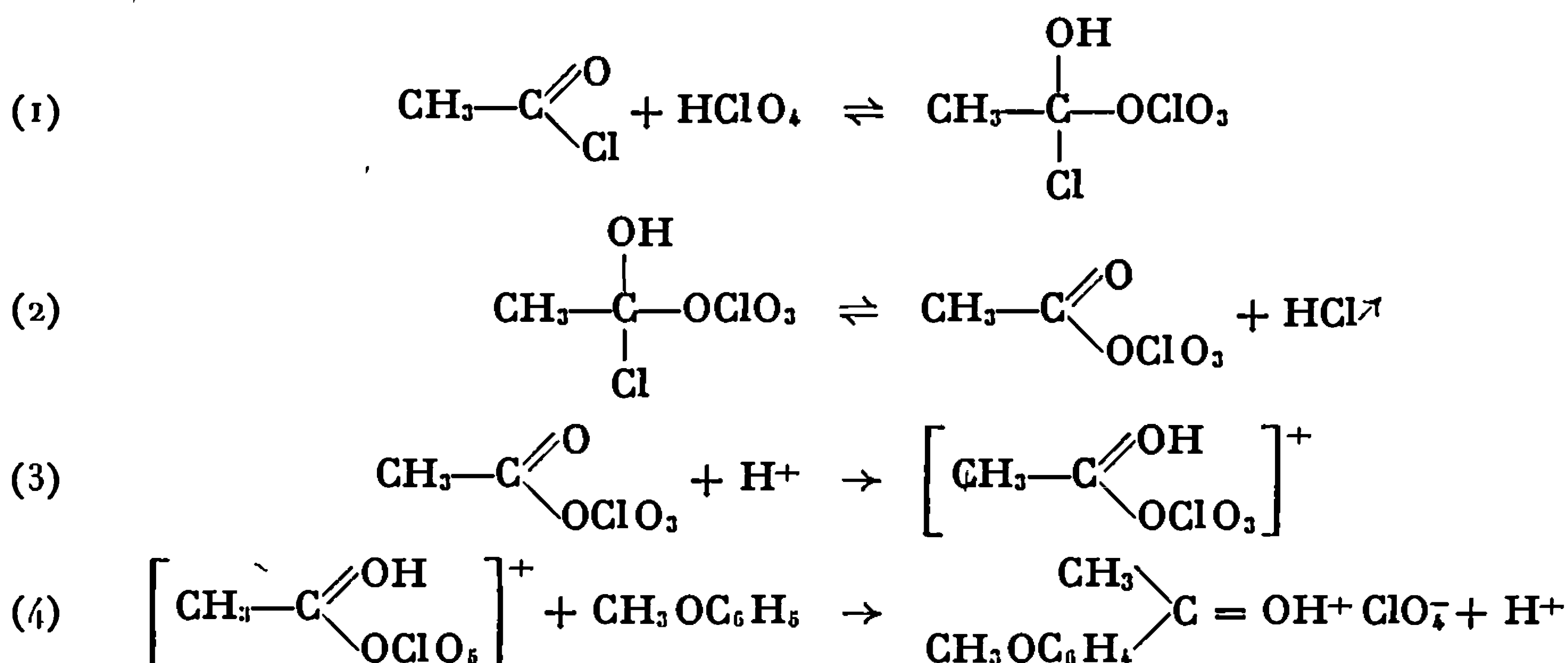
— Le rôle des hydracides est mis en évidence.

— L'équation de vitesse observée peut se mettre sous la forme

$$v = \frac{k}{[HX]} [HClO_4]^2 [CH_3COX] [C_6H_5OCH_3].$$

Les résultats obtenus impliquent comme dans le cas du chlorure d'acétyle la réaction lente du perchlorate d'acétyle protoné sur l'aromatique.

Dans un travail précédent [(1), (2)], nous avons étudié le mécanisme de la réaction d'acylation du noyau aromatique par le chlorure d'acétyle en présence d'acide perchlorique. Les résultats obtenus nous ont permis de proposer le schéma réactionnel suivant :



Il nous a paru intéressant d'étendre cette étude cinétique au cas des différents halogénures d'acétyle puisque nous avions déjà observé une analogie de comportement dans l'action de ces halogénures sur le cyclohexène et le noyau aromatique en présence d'acides forts (H_2SO_4, HSO_3F, HSO_3Cl) (3).

L'étude cinétique a été effectuée à 0°C, l'anisole étant le dernier réactif introduit et la concentration en acide acétique fixée à 1 mole.l^{-1} pour éviter les perturbations dues à ce réactif (4).

L'équation générale observée est de la forme :

$$\frac{d\,[\text{cétone}]}{dt} = k_{\text{exp}} [HClO_4]^2 [CH_3COX] [C_6H_5OCH_3],$$

elle a été obtenue en utilisant comme solvant l'anisole et l'halogénure d'acétyle (*cf.* tableau I), ainsi que le dichloro-1.2 éthane (*cf.* tableau II).

TABLEAU I.

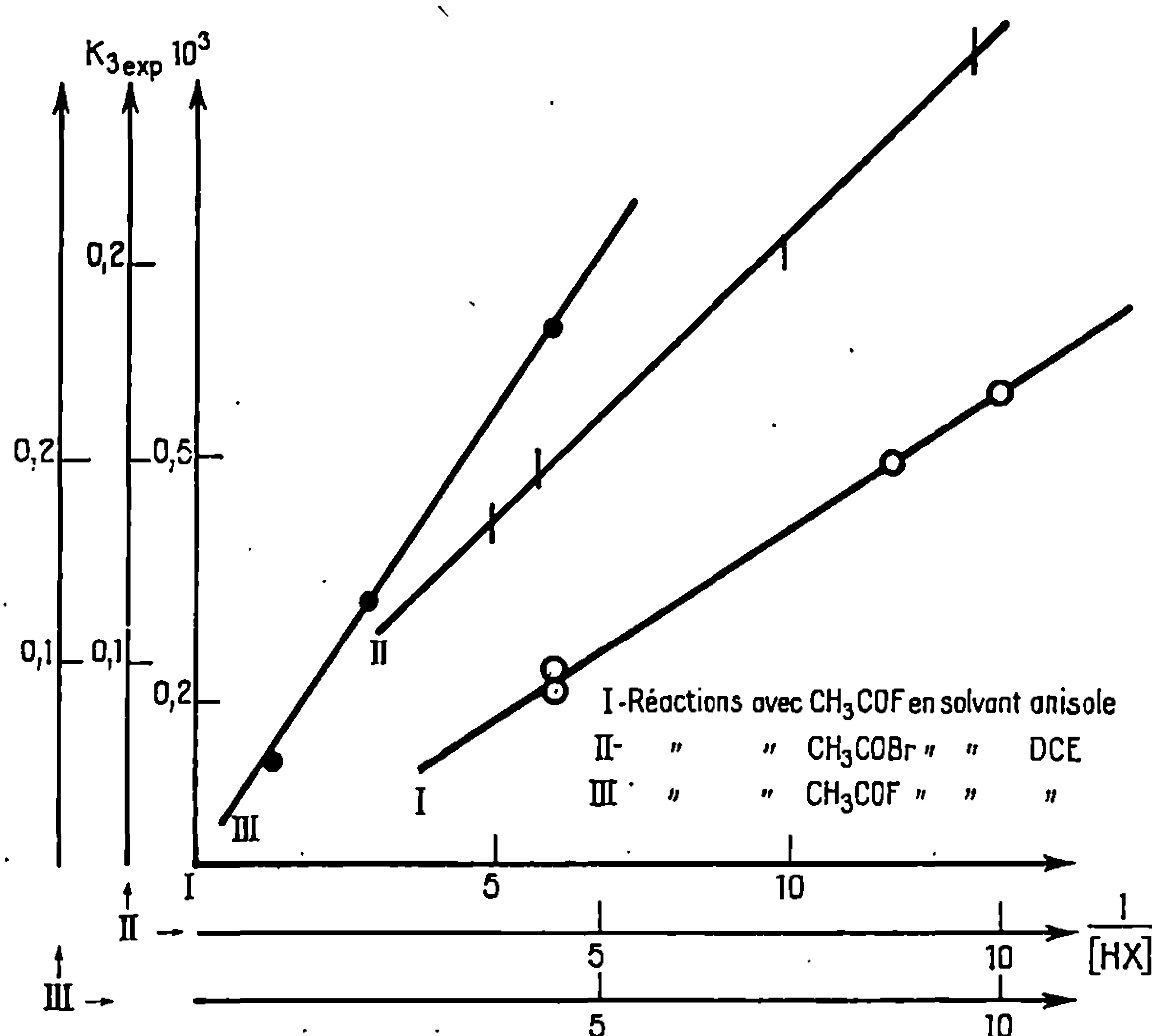
$[C_6H_5OCH_3]$ (mole.l^{-1}).	$[CH_3COF]$ (mole.l^{-1}).	$[CH_3COBr]$ (mole.l^{-1}).	$[HClO_4]$ (mole.l^{-1}).	k_{exp} 10^3 l^2.mole^{-2}.s^{-1}).
Solvant	0,786		0,438	0,37 + y_0
—	0,870		0,195	0,41
—	1,620		0,096	0,40
—	0,270		0,095	0,37
—	0,870		0,096	0,40
Solvant		0,900	0,440	0,066
—		0,220	0,220	0,054
—		0,437	0,218	0,052
—		0,884	0,198	0,061
—		0,880	0,097	0,064
0,101	Solvant		0,118	3,1
0,316	—		0,105	3,1
0,658		Solvant	0,215	0,40
0,160		—	0,225	0,38
0,049		—	0,207	0,42
0,249		—	0,101	0,44
0,099		—	0,109	0,37

TABLEAU II.

$[C_6H_5OCH_3]$ (mole.l^{-1}).	$[CH_3COF]$ (mole.l^{-1}).	$[CH_3COBr]$ (mole.l^{-1}).	$[HClO_4]$ (mole.l^{-1}).	$k_{exp}\cdot 10^3$ (l^2.mole^{-2}.s^{-1}).
0,352	1,9		0,454	0,28 + y_0
0,170	—		0,233	0,28
0,346	—		0,224	0,27
0,523	—		0,228	0,23
0,698	—		0,233	0,24
0,360	—		0,108	0,30
0,352	—		0,055	0,70 (*)
0,352		1,9	0,447	0,13
0,167		—	0,233	0,10
0,640		—	0,214	0,10
0,330		—	0,199	0,11
0,367		—	0,107	0,09
1,9	0,260		0,106	0,24
—	0,921		0,103	0,26
—	0,504		0,102	0,23
—	1,407		0,099	0,28
—	2,366		0,093	0,27

(*) Nous avons signalé dans le tableau II la valeur anormalement élevée de la constante de vitesse pour les faibles concentrations en acide perchlorique. Elle correspond à une faible concentration en hydracide dont l'influence inhibitrice sera démontrée par la suite. Cet hydracide est libéré en forte quantité lors du mélange de la solution d'acide perchlorique à 72 % avec l'halogénure d'acide en excès.

Lorsque $HClO_4$ est le dernier réactif introduit, la formation de HCl due à la réaction d'hydrolyse de l'halogénure se produit au sein même du solvant. Il est alors possible de calculer la concentration en hydracide dans le milieu. Dans ce cas on observe en solvant anisole à 0°C avec les halogénures d'acétyle une variation linéaire de la constante de vitesse avec l'inverse de la concentration calculée en hydracide. En solvant dichloro-1.2 éthane un phénomène analogue est observé. La figure présente les courbes obtenues.



Ceci est une bonne preuve d'existence d'une étape équilibrée au cours de laquelle se forme l'hydracide.

Les résultats ainsi obtenus sont analogues à ceux observés dans le cas des chlorures d'acétyle et de benzoyle (²). Nous retrouvons dans tous les cas la même équation de vitesse.

Le mécanisme proposé impliquant l'intervention du perchlorate d'acétyle protoné semble donc généralisable.

(*) Séance du 28 octobre 1970.

(¹) R. Corriu et G. Dabosi, *Journée de Chimie organique*, Orsay, 17 septembre 1970, Communication préliminaire.
(²) R. Corriu et G. Dabosi, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(³) F. Cabre, R. Corriu et G. Dabosi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2905.
(⁴) A. Commeyras, *Thèse Doctorat ès sciences*, Montpellier, 1965.

(*Laboratoire des Organométalliques,*
Faculté des Sciences,
Place Eugène Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*)

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 28 octobre 1970.)

Note présentée le 5 octobre 1970, de MM. *Guy Le Borgne* et *Dominique Weigel*, Étude de la dilatation thermique du perchlorate de nickel hexahydraté entre — 180 et 22°C :

Page 1041, 5e ligne en partant du bas, dans la formule donnant $\bar{\alpha}_1$, *au lieu de* $\frac{\Delta a}{2\Delta}$, *lire* $\frac{\Delta a}{2\Delta T}$;

2 dernières lignes, *au lieu de* α_1 et α_3, *lire* $\bar{\alpha}_1$ et $\bar{\alpha}_3$.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'absorption dipolaire de l'oxysulfure de carbone (OCS) en solution dans un solvant non polaire.* Note (*) de MM. **Bernard Boittiaux**, **Renaud Fauquembergue** et **Pierre Desplanques**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous mesurons l'absorption dipolaire de l'oxysulfure de carbone OCS en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone et dans l'hexane et nous comparons les spectres obtenus aux résultats théoriques développés dans notre laboratoire.

Les travaux effectués dans notre laboratoire, depuis quelques années, portent particulièrement sur l'étude de l'absorption dipolaire présentée par des molécules toupies symétriques en solution dans des solvants inertes.

Afin d'augmenter le champ d'investigation et de simplifier les interprétations nous avons envisagé l'étude d'une molécule polaire linéaire (OCS) perturbée par une matrice gazeuse ([1]) ou en solution dans un solvant non polaire. Ce travail concerne les études effectuées en phase liquide.

Les solutions étudiées sont réalisées par piégeage à basse température. La concentration de ces solutions est déterminée à partir du moment dipolaire par la mesure de la permittivité statique.

Les spectres d'absorption dipolaire en gammes hertzienne, ultrahertzienne et infrarouge lointain sont alors relevés.

Dans le domaine hertzien, les techniques de mesure sont classiques (mesureurs de TOS, réflectomètres, analyseur de réseaux). Pour la gamme ultrahertzienne nous avons utilisé un oscillateur 2 mm à diode avalanche et un carcinotron « CSF » 1 mm. Les mesures en infrarouge lointain ont été réalisées simultanément à l'aide d'un spectromètre à réseau « Cameca » et d'un spectromètre à transformée de Fourier « Beckmann ».

Les résultats expérimentaux sont donnés sur la figure 1. On représente les variations de la valeur réduite α/α_{Max} du coefficient d'absorption de la solution, en fonction du logarithme népérien de f/f_M où $f_M = 1/2\pi(2kT/I)^{1/2}$ est la fréquence naturelle de rotation de la molécule.

Les profils expérimentaux sont comparés aux spectres d'absorption théoriques obtenus en déterminant numériquement la transformée de Fourier en cosinus de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire.

Des travaux antérieurs (2) montrent que l'expression générale de cette fonction d'autocorrélation peut s'écrire :

$$\varphi(t) = \exp\left\{-4\pi^2 f_M^2 \int_0^t (t-t') \int_0^\infty \rho(\omega) \exp\left(-\frac{t}{\tau(\omega)}\right) \cos\omega t \, d\omega \, dt'\right\}$$

pour des molécules polaires en solution diluée dans des solvants non polaires.

Cette expression a été obtenue à partir de l'étude des potentiels intermoléculaires agissant sur la molécule polaire au sein du liquide. On montre

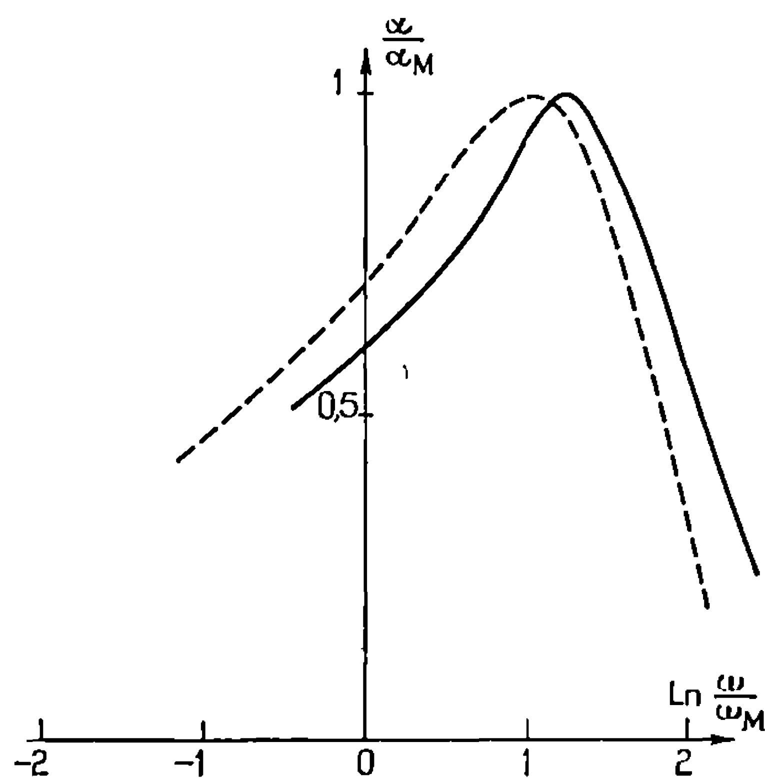


Fig. 1.

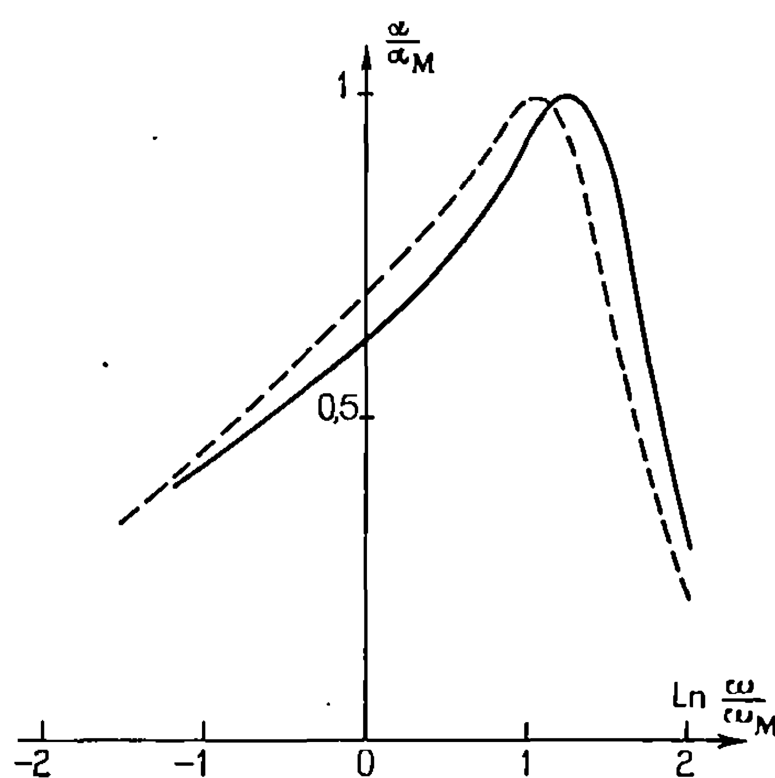


Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres d'absorption expérimentaux.
——— OCS-CCl_4;
- - - - - OCS-hexane.

Fig. 2. — Spectres d'absorption théoriques.
——— OCS-CCl_4 ($h = 6,1$; $n = 14$);
- - - - - OCS-hexane ($h = 3,8$; $n = 9$).

en effet, que la molécule est soumise à un potentiel anisotrope de la forme — $h \cos\theta$ de durée de vie $\tau(\omega)$ et qu'elle effectue un mouvement de libration de pulsation ω.

La fonction de distribution des fréquences de libration $\rho(\omega)$ est obtenue à partir de la distribution de h. On peut montrer [(3), (4)] que

$$\rho(\omega) = \frac{8\omega^5}{\pi^2 \langle h \rangle^2} \exp\left(-\frac{\omega^4}{\langle h \rangle^2}\right),$$

où la valeur moyenne du potentiel $\langle h \rangle$ est exprimée en unités « kT ».

Par ailleurs, $\tau(\omega)$ est posé égal à $\left(\int_0^\infty \varphi(t)\,dt \Big/ n\right)$.

La valeur de n est liée aux caractéristiques structurales du milieu et peut être considérée comme le nombre de plus proches voisins de la molécule polaire [(5), (6)].

Dans ces conditions, le calcul théorique du spectre ne dépend que de deux paramètres n et h.

Nous donnons (*fig.* 2) les profils théoriques obtenus numériquement. Pour la solution dans CCl_4, nous avons $h = 6{,}1$ kT, $n = 14$, et pour la solution dans l'hexane : $h = 3{,}8$ kT, $n = 9$. La concordance entre courbes expérimentales et théoriques est satisfaisante.

On constate que le potentiel anisotrope s'exerçant sur la molécule polaire dans l'hexane semble beaucoup plus faible que pour les solutions dans le tétrachlorure de carbone.

Une étude plus approfondie avec d'autres solvants et en fonction de la température devrait permettre de confirmer la validité de l'interprétation.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) F. BLIOT, *Comptes rendus* (à paraître).
(2) Y. LEROY, *Thèse Doctorat d'État*, Lille, 1967.
(3) J. F. LE MEN, *Thèse Doctorat d'État*, Besançon, 1967.
(4) P. DESPLANQUES, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1969.
(5) R. FAUQUEMBERGUE, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1968.
(6) B. LASSIER et C. BROT, *Chem. Phys. Letters*, 1, 1968, p. 581.

(*Faculté des Sciences de Lille,*
Centre de Recherche
sur les Propriétés hyperfréquences
des Milieux condensés,
Bât. P 3,
Département E. E. A.,
B. P. nº 36,
Lille-Distribution,
59-*Lille-Gare, Nord.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Code DARC. Descripteur absolu de stéréoisomérie (DST) et représentation homogène topologique.* Note (*) de M. **Jacques-Émile Dubois**, Mlle **Marie-Jeanne Alliot** et M. **Henri Viellard**, présentée par M. Georges Champetier.

Diverses représentations mixtes d'entités chimiques du type : nom IUPAC [1] associé, soit au descripteur R ou S, soit au descripteur DARC [2] (H ou T) sont comparées. La notion de *représentation homogène* est proposée : les mêmes fonctions d'ordonnance DARC sont utilisées pour les descriptions planes et stériques et conduisent à un descripteur codé unique (DEL).

Le descripteur de stéréoisomérie (DST) proposé met en œuvre trois règles qui précisent, au niveau de chaque centre stérique :

— l'organisation des sites voisins;

— l'orientation de l'espace (sens horaire-H ou trigonométrique-T);

— et la priorité (H précède T).

Ce descripteur indépendant de toute nomenclature constitue une représentation absolue générale et très simple.

A une représentation plane des entités chimiques (RPC) correspondent plusieurs représentations spatiales liées à la présence des centres stériques (centres introduisant une isomérie sans considérer les conformations).

Il faut ajouter à toute représentation plane des structures chimiques des informations caractéristiques de la stéréoisomérie, conduisant à une représentation spatiale non ambiguë.

La représentation adoptée pour la stéréoisomérie (RST) peut être *spécifique* ou *absolue.* Selon Cahn, Ingold et Prelog (CIP) [3], une représentation des stéréoisomères est absolue si elle est indépendante de toute représentation plane (RPC) et rend compte de tous les cas de chiralité. Il nous a paru utile d'identifier les associations diverses des représentations (RPC) et (RST). Si deux grands types de représentations générales des entités chimiques s'imposent, seul le premier est connu :

1° *Représentation mixte.* — Les ensembles de règles nécessaires à l'établissement du RST et du RPC dérivent de principes différents. *Deux logiques* distinctes sont à mettre en œuvre pour analyser la représentation générale ainsi définie.

2° *Représentation homogène.* — Un ensemble cohérent de règles régit l'établissement des deux représentations (*logique d'analyse unique*).

Dans cette Note :

1° Nous présentons un descripteur de stéréoisomérie (DST) *absolu*;

2° Nous illustrons l'utilisation de ce descripteur pour ces deux types de représentation mixte et homogène.

1. Descripteur absolu de stéréoisomérie (DST). — Trois règles permettent d'établir le descripteur de stéréoisomérie (DST) :

Règle 1 (Organisation). — *Les sites voisins de chaque centre stérique sont considérés comme des positions* A *et organisés* (A_1, A_2, ..., A_n) *à partir des règles de priorité du code DARC* [4] (*fig.* 1).

Contrairement à la « sequenee rule » de Cahn, Ingold et Prelog [3], cette règle est générale et applicable quel que soit le degré de substitution du centre stérique.

Règle 2 (Orientation). — Cette règle est spécifique au cas des atomes asymétriques (C, N, P, etc.).

Un observateur est situé à l'opposé du site A_4 (*fig.* 1).

1° L'*observateur voit la séquence* A_1, A_2, A_3 dans le *sens trigonométrique* : le centre stérique est noté (T).

2° *L'observateur voit la séquence* A_1, A_2, A_3 dans le *sens horaire* : le centre stérique est noté (H).

Cette règle sera étendue au cas de $n > 4$ en tenant compte des contraintes géométriques.

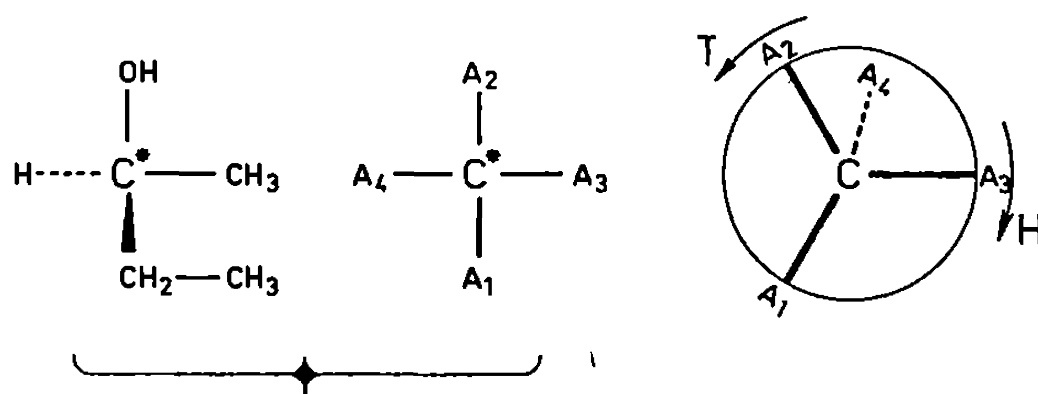


Fig. 1.

(1) *Règle d'organisation :* Les atomes voisins du carbone asymétrique (C*) sont considérés comme des positions A et organisés par l'application des règles de priorité du code DARC [4].

(2) *Règle d'orientation :* Un observateur situé à l'opposé du site A_4 peut voir la séquence A_1, A_2, A_3 soit dans le sens horaire (H), soit dans le sens trigonométrique (T). Dans le cas de la figure, le carbone asymétrique est noté H.

Règle 3 (Biunivocité). — Le *sens horaire* précède le *sens trigonométrique.*

Cette règle générale permet d'obtenir une représentation biunivoque (configuration absolue d'atomes pseudoasymétriques).

Le descripteur de stéréoisomérie (DST) ainsi défini permet d'aborder *tous les cas de chiralité* (centrale, axiale et planaire), les cas de pseudoasymétrie et ceux d'isomérie géométrique sans avoir à créer des sous-ensembles avec des règles particulières.

2. Représentation mixte. — *Une représentation mixte est une représentation où un descripteur absolu tel que le DST est associé à une nomenclature* [*nomenclature systématique, IUPAC* [6], etc.] *servant de support à l'information stéréochimique.*

Par exemple, dans l'association IUPAC-DST le nom IUPAC identifie la représentation plane (RPC), situe les centres stériques et le DST, en tant qu'affixe de la représentation plane, précise leur nature (tableau).

La représentation mixte a fait l'objet de récents travaux dont, en particulier, ceux de Cahn, Ingold et Prelog (CIP); mais les règles actuelles connaissent certaines limites [3]. Par ailleurs, la juxtaposition de *deux logiques de représentation distinctes* avec leurs ensembles de règles parfois contradictoires et certains artifices (atomes fantômes par exemple) rendent les traitements sur ordinateur trop difficiles sinon impossibles.

3. Représentation homogène : code DARC. — *Le code DARC* [4] *de nature topologique autorise une représentation homogène des structures chimiques en ce sens qu'il fait appel au même ensemble de règles pour organiser le* Topomodèle *(plan) et l'environnement des centres stériques.*

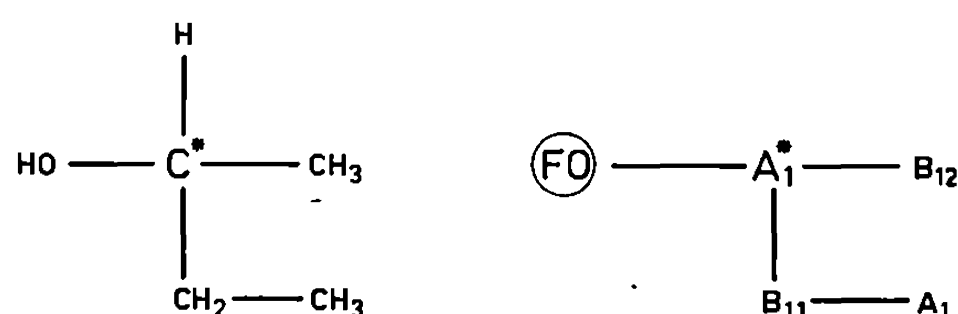


Fig. 2.

Code DARC : Représentation absolue des stéréoisomères.

(1) *Description du Topomodèle-plan :* Compte tenu des règles du code DARC [réf. [4] : règles 1 à 24], le foyer est l'oxygène et les nœuds sont repérés par des lettres indicées.
DEL : (1000/0/8 : 1*) (1110*) 1 (1000) 11.

(2) *Représentation avec le DST :* Le DST précise l'indice de position du carbone associé.
DEL : (1000/0/8 : 1*) (1110/1/H : 1*) 1 (1000) 11.

La modularité du descripteur par environnement limité DEL permet de préciser la nature des centres stériques au niveau de chaque module élémentaire de description ou segment e_{II} :

$$\text{DEL}(e_{II}) = (\text{DEX/DLI/DNA/DST}),$$

où DST : H ou T : indices de position des centres stériques appartenant au segment.

Tableau.

Exemples de représentations mixtes et homogènes.

Entités.	Types de représentation.	Description.	Codification.
OH, H–C*···CH3, CH2–CH3	Mixte	IUPAC-CIP	(2S)-butanol-2
		IUPAC-DARC	(2H)-butanol-2
	Homogène	DARC	(1000/0/8*) (1110/1/H : 1*) 1 (1000) 11
CH3, O, CH3, CH3, H	Mixte	IUPAC-CIP	(5S)-triméthyl-2.2.5 cyclopentanone
		IUPAC-DARC	(5T)-triméthyl-2.2.5 cyclopentanone
	Homogène	DARC	(1000*) (4210/2 : 11/8 : 11/T : 12*) 1 (1000) 12 [1 : 1,12,1,21]

D'un point de vue pratique nous distinguons deux étapes :

1° *organisation du Topomodèle*;

2° *élaboration du DST* qui s'intègre dans la description d'un segment au même titre que le DLI ou DNA, comme cela est illustré sur la figure 2.

En résumé, si la description mixte proposée, IUPAC-DARC, grâce à sa logique simple, constitue en soi un progrès substantiel en tant que nomenclature, l'intérêt des propositions faites résulte de l'obtention, par les mêmes démarches, d'un descripteur codé homogène utile comme langage topologique et adapté aux traitements algorithmiques.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) International Union of Pure and Applied Chemistry.

(2) DARC : Description et Automatisation des Recherches de Corrélations.

(3) R. S. CAHN, C. K. INGOLD et V. PRELOG, *Ang. Chem.*, 5, 1966, p. 385.

(4) J. E. DUBOIS, D. LAURENT et H. VIELLARD, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 764; J. E. DUBOIS, *Entropie*, 27, 1969, p. 1.

(5) J. E. DUBOIS et H. VIELLARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 913.

(6) *Stereochemistry Nomenclature, J. Org. Chem.*, 35, n° 9, 1970, p. 2849.

(Laboratoire de Chimie organique physique,
associé au C. N. R. S.,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectrométrie de masse de bases benzothiazoliques substituées en position* 2 *et* 6. Note (*) de MM. **Gérard Salmona**, **Robert Guglielmetti** et **Émile-Jean Vincent**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans la série des alcoyl-2 benzothiazoles (série β de Ingold), l'intensité du pic moléculaire décroît rapidement en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne. Le benzyl-2 benzothiazole non substitué est beaucoup plus résistant à l'impact électronique que ses homologues parasubstitués. Les groupements fonctionnels donneurs ou accepteurs d'électrons en position 6 ont une influence sur l'intensité du pic moléculaire mais ne modifient pas la fragmentation classique du noyau benzothiazolique.

Deux séries de composés sont étudiées :

a. les alcoyl-2 et benzyl-2 benzothiazoles [1];

b. les éthyl-2 benzothiazoles substitués en position 6 par divers groupements de caractère donneur ou attracteur d'électrons [1].

Ces séries homogènes se prêtent particulièrement bien à une étude systématique de la stabilité des noyaux hétérocycliques en fonction de la structure du squelette hydrocarboné ou des influences électroniques sur le cycle benzénique.

De plus, cette étude est susceptible d'apporter des renseignements complémentaires de ceux publiés dans la littérature [2].

La structure générale des bases benzothiazoliques est la suivante :

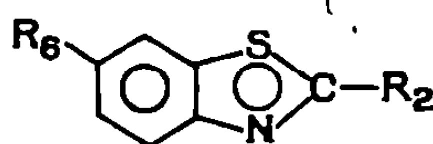


Tableau I.

Composés.	R_6.	R_2.
(I).....	H	C_2H_5
(II).....	H	n-C_3H_7
(III).....	H	iso-C_4H_9
(IV).....	H	tert.-C_4H_9
(V).....	H	néo.-C_5H_{11}
(VI)....	H	$C_6H_5CH_2$
(VII).....	H	p-Cl—$C_6H_5CH_2$
(VIII).....	H	p-$NO_2C_6H_5CH_2$

Tableau II.

Composés.	R_6.	R_2.
(IX).....	NH_2	C_2H_5
(X).....	OH	C_2H_5
(XI).....	OCH_3	C_2H_5
(XII).....	SCH_3	C_2H_5
(XIII).....	Cl	C_2H_5
(XIV).....	Br	C_2H_5
(XV).....	$COOCH_3$	C_2H_5
(XVI).....	COOH	C_2H_5
(XVII).....	CN	C_2H_5
(XVIII).....	NO_2	C_2H_5

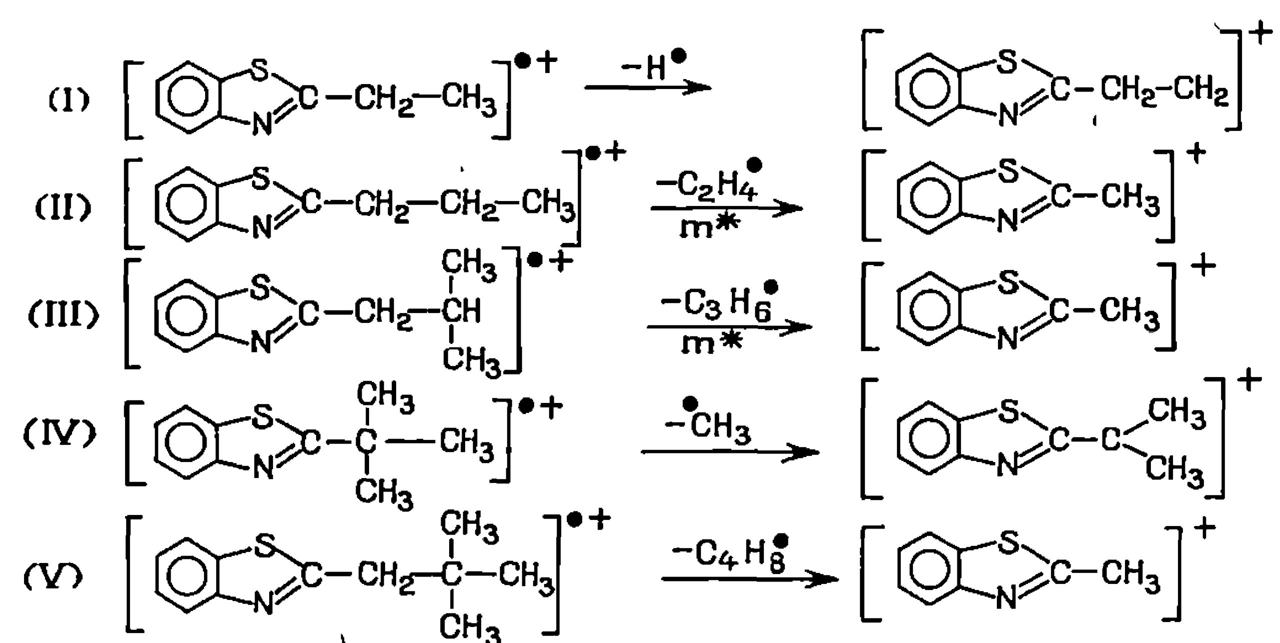
Remarque. — Deux composés hétérocycliques homologues, l'éthyl-2 benzoxazole et l'éthyl-2 benzosélénazole sont également étudiés, de façon à comparer l'effet propre des hétéroatomes S, O, Se.

1° *Dans la série des alcoyl-2 benzothiazoles :* L'intensité du pic moléculaire décroît assez vite lorsqu'on augmente le nombre d'atomes de carbone de la chaîne portée par le carbone en position 2, exception faite pour le tertiobutyl-2 benzothiazole qui présente un pic moléculaire relativement intense.

TABLEAU III.

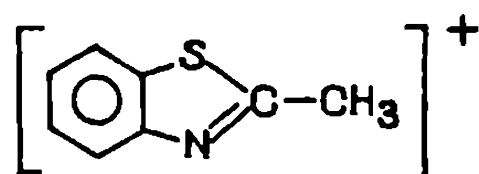
Composés.	Intensité du pic moléculaire (%).	Pic de base.
Benzothiazole (B. T.).....	100	Pic moléculaire M
Méthyl-2 (B. T.).........	100	Pic moléculaire M
Éthyl-2 (B. T.)..........	90	$m/e = 162$ (M-1)
n-Propyl-2 (B. T.).......	15	$m/e = 149$ (M-28)
Isobutyl-2 (B. T.)........	7,5	$m/e = 149$ (M-42)
Tertiobutyl-2 (B. T.).....	40	$m/e = 176$ (M-15)
Néopentyl-2 (B. T.)......	4	$m/e = 149$ (M-56)

Les fragmentations conduisant au pic de base peuvent se schématiser ainsi, selon la longueur et la ramification de la chaîne :

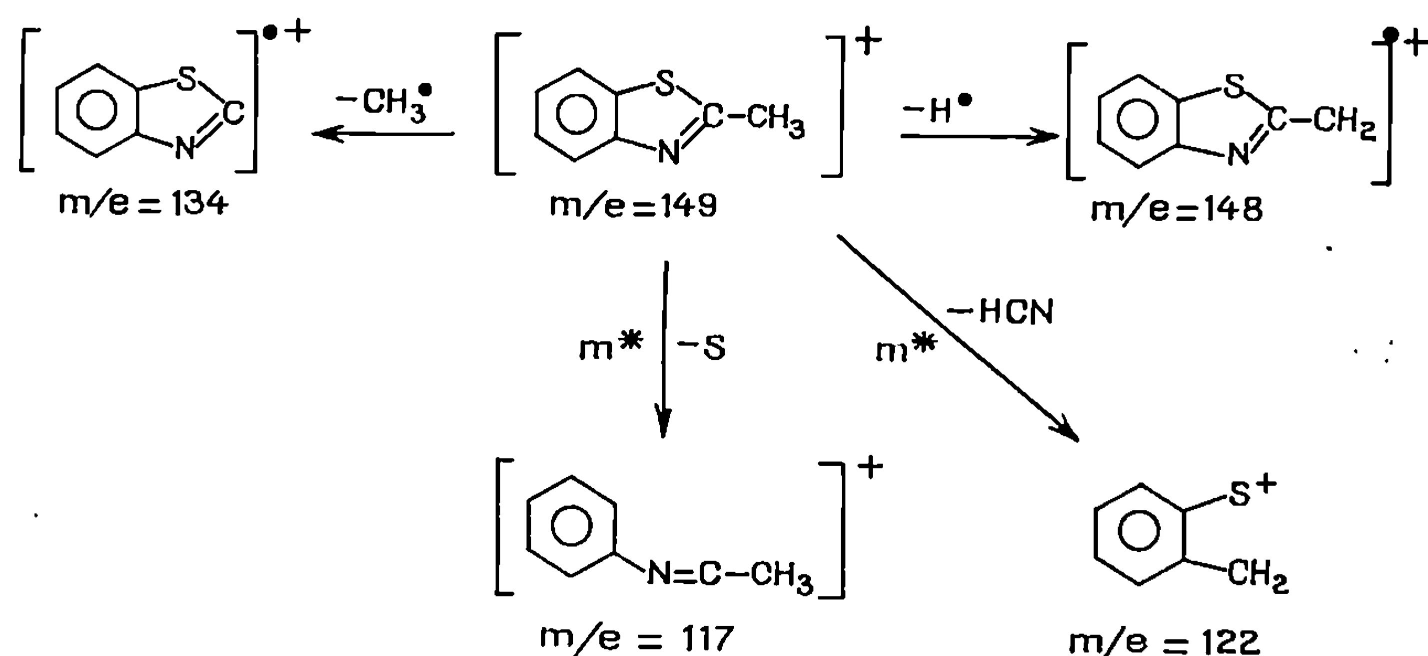


Il est à noter que la liaison carbone-2 (benzothiazole)-Cα est assez résistante à l'impact électronique, un ion prépondérant provient de la coupure de la chaîne carbonée en position β. Ce processus classique de fragmentation se rencontre dans les séries d'alcoyl-benzènes et d'alcoyl-pyridines [3]. Les alcoyl-2 benzothiazoles éliminent beaucoup moins facilement une molécule neutre d'acide cyanhydrique que les thiazoles [[4], [5]].

La fragmentation ultérieure de l'ion intermédiaire



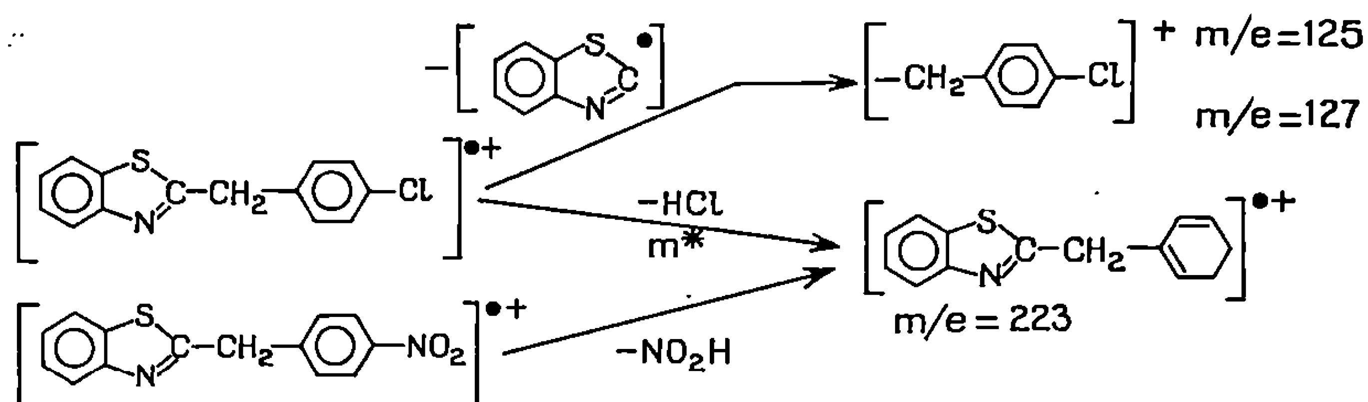
que l'on retrouve dans la plupart des cas, peut être représentée de la façon suivante :



Le benzyl-2 benzothiazole ne présente pas de pic moléculaire, contrairement au para-nitro (17 %) et au parachlorobenzyl-2 benzothiazole (100 %), ce qui est en accord avec l'ordre approximatif de « facilité de fragmentation » donné par D. H. Williams pour les dérivés benzéniques mono- et disubstitués ([6]).

L'ion $m/e = 149$ est d'intensité très faible et le pic de base est l'ion $m/e = 135$, alors que ce dernier est particulièrement peu intense dans les spectres des parachloro et paranitro-benzyl-2 benzothiazoles [(VII) et (VIII)].

Les fragmentations principales peuvent se schématiser comme suit :



2° *Dans la série des éthyl-2 benzothiazoles* substitués en position 6 par des groupements fonctionnels, l'influence du groupement R_6 est notable :

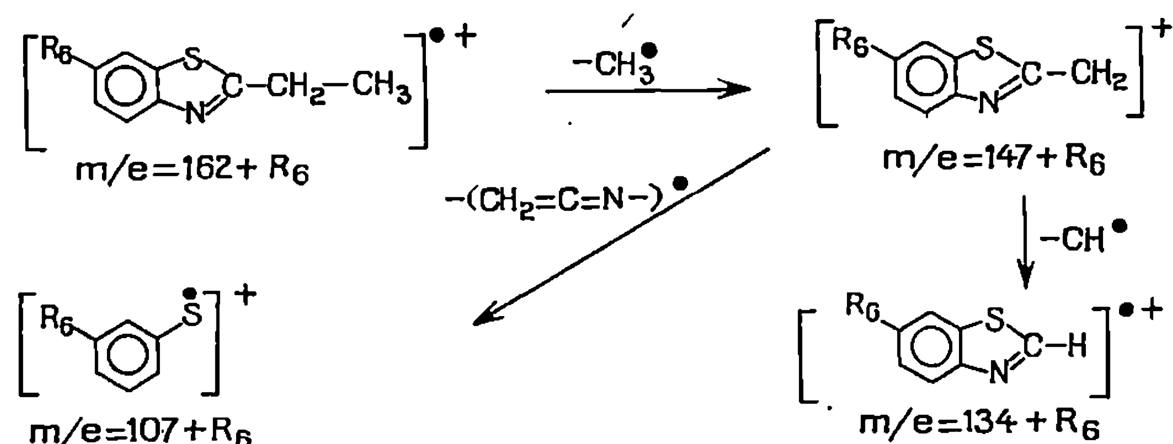
— Le pic de base est le pic moléculaire dans le cas où $R_6 = NH_2$, OCH_3, NO_2, $COOCH_3$, Cl, Br.

— Le pic de base est le pic M-1 dans le cas où $R_6 = OH$, CN, COOH

— Le pic de base est le pic $m/e = 135$ dans le cas où $R_6 = SCH_3$.

Dans tous les cas, on observe la perte d'un radical méthyle puis la fragmentation ultérieure classique des benzothiazoles.

Des mesures de masse effectuées sur les pics M-15, M-28 et autres permettent de proposer le schéma de rupture suivant :



Enfin la comparaison de la fragmentation de trois composés homologues : éthyl-2 benzoxazole, éthyl-2 benzothiazole et éthyl-2 benzosélénazole est illustrée dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU IV.

(Formule : benzazole substitué en 2 par C—C_2H_5, hétéroatome Z.)

	% (M) pic moléculaire.	% (M-1).	% (M—CH_3).
(*a*) Z = —O—	70	100	13
(*b*) Z = —S—	92	100	3
(*c*) Z = —Se—	100	52	0

L'ordre de stabilité dans le cas de ces hétérocycles condensés est donc : $(c) > (b) > (a)$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre « AEI MS 9 » avec introduction directe. Les mesures de masse ont été effectuées à une résolution supérieure à 15 000 (vallée à 10 %) en utilisant comme produit de référence l'hexafluorotributylamine.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) R. GUGLIELMETTI, E. PRETELLI et J. METZER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2812.

(2) B. J. MILLARD et A. F. TEMPLE, *Org. Mass. Spectrom.*, 1, 1968, p. 285-294.

(3) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et D. H. WILLIAMS, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Molecules*, Ed. Holden Day, Inc. 1967.

(4) A. FRIEDMANN, G. SALMONA, G. CURET, R. PHAN-THAN-LUU et J. METZGER, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 273.

(5) G. M. CLARKE, R. GRIGG et D. H. WILLIAMS, *J. Chem Soc.*, 1966, p. 339.

(6) D. H. WILLIAMS, preprint *International Conference on Mass Spectrometry*, Bruxelles, septembre 1970.

(*Laboratoire de Structure*
et Réactivité en série hétérocyclique
associé au C. N. R. S. n° 126,
Faculté des Sciences de Marseille-Saint-Jérôme,
traverse de la Barasse,
13-*Marseille*, 13e, *Bouches-du-Rhône*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la structure des associations moléculaires entre le dioxyde et le trioxyde de soufre.* Note (*) de MM. Yves de Mauduit et Guy H. Weinreich, transmise par M. Marcel Prettre.

En assemblant les observations faites au cours des études physicochimiques du système SO_2/SO_3 (ébulliométrie, densimétrie, mesures électriques et spectrométriques) on tire comme conclusion que l'une des associations moléculaires observée $2\,SO_2/SO_3$ a une structure ionique linéaire; la seconde $1\,SO_2/2SO_3$ par contre est non ionique et sa structure est très probablement cyclique.

Nos recherches chimicophysiques concernant le système SO_2/SO_3 et portant sur :

— l'équilibre liquide-vapeur;

— la densité des mélanges;

— l'étude du système par voie diélectrique;

— la spectrométrie Raman

ont fourni la preuve indubitable de l'existence de deux associations moléculaires répondant aux formes globales $1\,SO_2/SO_3$ et $SO_2/2SO_3$.

L'analyse des particularités qui ressortent de nos mesures permet de proposer la structure de ces deux composés d'addition.

Association $2\,SO_2/SO_3$. — Cette association n'apparaît pas dans l'étude de l'équilibre liquide-vapeur du système, elle est donc totalement dissociée lors de l'ébullition des solutions ([1]). Par contre, sa présence permet d'expliquer les anomalies constatées lors de :

— la variation du coefficient de dilatation cubique des solutions ([2]);

— la détermination qualitative de la conductance de fuite du condensateur de mesure diélectrique ([3]);

— la détermination de la conductivité électrique des solutions ([4]);

— la variation de l'intensité relative de la fréquence Raman caractéristique du SO_3 monomère ([5]).

Le minimum accentué du coefficient de dilatation cubique indique une forte cohésion de cette association à l'état liquide et *a fortiori*, à l'état solide qui conduit à proposer une structure ionique. Ceci est largement confirmé par le maximum de conductivité observé directement ([4]) et qui se traduit par un maximum de la conductance de fuite dans les mesures diélectriques pour les solutions dont les compositions encadrent celles qui correspondent à $2\,SO_2/SO_3$.

Cette hypothèse de structure ionique est en outre parfaitement en accord avec certaines propriétés du dioxyde et du trioxyde de soufre :

— Il est bien établi que le trioxyde donne facilement les composés d'addition du type $A[SO_3]_n B$ avec des espèces chimiques ioniques $A^+ B^-$ ([6]).

— Le dioxyde lui-même subit une dismutation ionique [(7), (8)] du type



$$2\,SO_2 \rightleftharpoons SO_3^{--} + SO^{++}.$$

Cette association pourrait donc correspondre à $SO_3^{--}(SO_3)\,SO^{++}$ assimilable à $S_2O_6^{--}SO^{++}$ le dithionate de thionyle.

Toutefois, l'étude de spectrométrie Raman a démontré que cette éventualité de formation de dithionate de thionyle est à rejeter. Celle-ci devrait en effet provoquer l'apparition de la fréquence 450 cm^{-1} caractéristique de la liaison S—S ou d'une des trois fréquences 279, 709 et 1090 cm^{-1} attribuées à l'acide $S_2O_6H_2$ par Duval et Lecomte [(9), (10)].

Il faut donc admettre que $2\,SO_2/SO_3$ est une simple association du type ionique et non pas un composé défini. Nous pouvons considérer que la spectrométrie Raman lève toute incertitude sur sa formation. Grâce aux intensités relatives, des fréquences caractéristiques de SO_3 et de son trimère S_3O_9, nous avons en effet pu montrer que cette association est responsable de la dépolymérisation du trioxyde en solution peu concentrée dans le dioxyde (5). Plusieurs expérimentateurs avaient établi l'existence unique du monomère dans les solutions dilués sans jamais pouvoir fournir une explication à ce phénomène. Celui-ci est maintenant parfaitement explicable du fait de la formation de l'association $2\,SO_2/SO_3$ qui provoque le déplacement de l'équilibre entre SO_3 et S_3O_9 dont le trioxyde est le siège.

Association $SO_2/2\,SO_3$. — Cette association qui se manifeste nettement par une anomalie des courbes d'ébullition et de rosée, apparaît d'une manière beaucoup moins précise dans les études de densité, de conductivité électrique, des constantes diélectriques et de spectrométrie Raman.

Ceci est dû sans doute au fait que l'ébulliométrie a été réalisée avec un ébulliomètre dynamique qui écarte totalement le phénomène de vieillissement. Cette association est donc moins stable que la première et échappe souvent à l'observation. Par suite, le problème de sa structure est beaucoup plus délicat à résoudre et repose souvent sur des observations contradictoires.

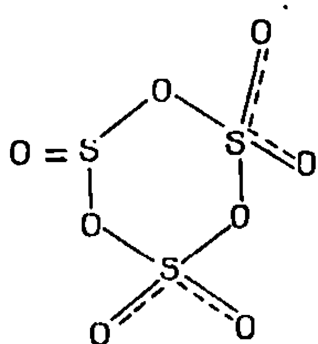
Ainsi, le fait de dire que cette association est instable, plus instable que $2\,SO_2/SO_3$, tout en remarquant qu'elle existe lors de l'ébullition et peut-être même de la condensation des solutions SO_2/SO_3 constitue déjà la première contradiction. Nous avons cependant insisté sur son caractère extrêmement labile et sur les conditions toutes particulières qui permettent sa mise en évidence. Il est à noter que cette association ne se forme pratiquement que lorsque le trioxyde gazeux est condensé au contact du dioxyde ou lors du mélange de solutions liquides fraîchement préparées.

L'étude diélectrique nous a conduits à penser que les propriétés électriques spécifiques du SO_2 sont dissimulées dans l'association $SO_2/2\,SO_3$. Ceci constitue la deuxième contradiction compte tenu des conclusions de Decrooq (11) relatives aux mélanges associés d'un composé polaire et d'un

composé non polaire, qui montrent que les propriétés électriques du composé polaire sont au contraire exaltées lors de la formation d'une association moléculaire classique du type donneur-accepteur.

Enfin, le fait que le phénomène de vieillissement observé dans les mélanges riches en trioxyde provoque une diminution de la proportion de monomère sans entraîner d'augmentation de trimère constitue la troisième contradiction. L'étude Raman nous a en effet montré que la proportion de trimère dans le trioxyde et en solution SO_2/SO_3 n'augmente pas au cours du temps, contrairement à ce qu'ont pu admettre certains auteurs [12] et comme nous l'avions nous-mêmes admis auparavant.

L'ensemble de ces constatations nous a conduits à penser que le phénomène de vieillissement est certainement lié à la décomposition de l'association $SO_2/2\,SO_3$ et à attribuer à celle-ci une structure toute particulière dans laquelle un groupement SO_3 du trimère cyclique S_3O_9 serait remplacé par un SO_2, soit la formule



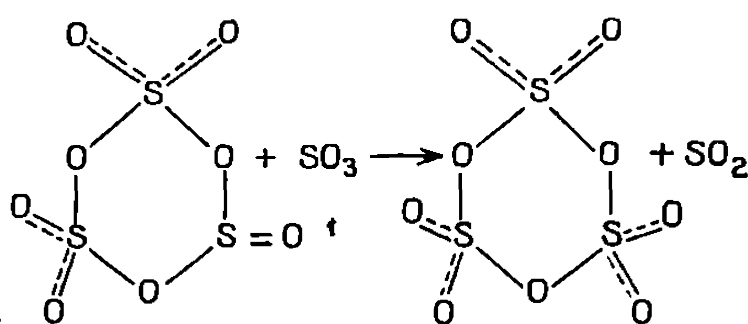
Cette association cyclique nous semble être la seule qui puisse satisfaire à toutes les remarques que nous avons faites :

— elle est non ionique;

— le SO_2 y est dissimulé;

— sa formation ne provoque aucune apparition de liaison ou de fonction nouvelle susceptible de donner lieu à des fréquences Raman supplémentaires;

— son instabilité est tout à fait compatible avec la structure non régulière du cycle et sa décomposition irréversible s'explique aisément par la réaction



Cette dernière réaction apporte une explication aux observations contradictoires concernant les variations d'intensités des raies relatives au monomère et au trimère sous l'influence du phénomène de vieillissement. En effet, lorsque l'association se décompose selon cette réaction, la proportion de SO_3 monomère diminue sans que celle du composé cyclique aug-

mente. Comme la plupart des fréquences Raman caractéristiques du trimère sont dues selon Walrafen ([13]) aux vibrations du noyau S_3O_3 et à ses déformations, il est normal que leur intensité ne soit pas affectée par cette réaction.

En outre, le caractère labile de la formation de $SO_2/2\,SO_3$ a certainement sa source dans les conditions mêmes de sa formation. Nous avons observé lors de l'étude ébulliométrique que les conditions les plus favorables étaient réalisées lorsque le trioxyde gazeux, donc monomère, est condensé au contact de SO_2. Cette condensation provoque sans doute immédiatement une cyclisation partielle du SO_3 qui s'accompagne d'une inclusion du SO_2 dans le cycle.

Conclusions. — Nous pensons avoir apporté une interprétation valable de la structure des solutions SO_2/SO_3 et des associations définies qui s'y forment. A la lueur de nos conclusions, il nous semble que la seule association $SO_2/2\,SO_3$ découverte par Rose ([14]) a été confondue par la suite avec l'association ionique $2\,SO_2/SO_3$ par Werth ([15]) et Mesech ([16]) qui ont effectué des déterminations sur des solutions diluées dans le SO_2.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

([1]) Y. de Mauduit et H. Gardy, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 946.
([2]) Y. de Mauduit, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Toulouse, 1969.
([3]) Y. de Mauduit et G. H. Weinreich, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
([4]) E. F. Borsato, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Toulouse, 1970.
([5]) Y. de Mauduit et G. H. Weinreich, *Rev. Chim. Phys.*, 6, 1969, p. 927.
([6]) G. H. Weinreich, M. Jufresa et M. L. Salvat, *Congrès international du soufre*, Toulouse, mai 1967.
([7]) G. Sander, *Naturwissenschaften*, 26, 1938, p. 779.
([8]) N. N. Lichtin et P. O. Barlett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5530.
([9]) C. Duval et J. Lecomte, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 42.
([10]) C. Duval et J. Lecomte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1944, p. 376.
([11]) D. Decrooq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 127.
([12]) J. Bernard et R. Mercier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1674.
([13]) G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 502.
([14]) Rose, *Pogg. Ann.*, n° 39, 1836, p. 173.
([15]) M. Werth, *Naturwissenschaften*, n° 26, 1938, p. 779.
([16]) H. Mesech, *Inauguraldissertation*, Greifswald, 1939.

(*Institut du Génie chimique, chemin de la Loge, 31-Toulouse 04, Haute-Garonne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'effet magnétoélectrique à partir des variations locales de pH pour un mélange variable d'acide chlorhydrique et de soude.* Note (*) de M. **Alain Olivier**, Mlle **Annette Preud'homme** et Mme **Denise Laforgue-Kantzer**, présentée par M. Georges Champetier.

Variations locales du pH obtenues sur des mélanges d'acide chlorhydrique et de soude. Intérêt de ces résultats pour l'étude et la compréhension de l'effet magnétoélectrique.

Lorsqu'on fait agir sur une cellule d'électrolyse une induction magnétique et un courant d'électrolyse continus perpendiculaires entre eux, il apparaît une différence de potentiel entre deux sondes A et B placées perpendiculairement à ces deux directions. Si la force magnétoélectrique dévie effectivement les porteurs de charge, on doit déceler une différence de concentration locale au voisinage de ces sondes. La méthode précédemment décrite par l'un de nous [1] est conçue dans ce but; elle permet de prélever de façon continue, par les capillaires placés très près des sondes, des échantillons de solution et de les analyser complètement et séparément. Ce travail porte sur des mélanges en proportions variables d'acide chlorhydrique 0,1 mole/l et de soude 0,1 mole/l ($1 \leqq pH_0 \leqq 13$) étudiés par ailleurs théoriquement [2] et expérimentalement [3].

Résultats. — Soumise à un courant d'électrolyse connu auquel on adjoint ensuite une induction magnétique connue, la partie active de la cellule est située dans un domaine d'induction homogène (diamètre des pièces polaires de l'électroaimant : 85 mm; largeur de la cellule : 20 mm et hauteur : 80 mm).

1° *Étude des pH des solutions recueillies en* A *et* B. — La différence $pH_A - pH_B = \Delta pH$ varie et, 1 à 2 h après l'établissement de l'induction, atteint une valeur limite dont le signe va s'inverser très rapidement cette fois lorsqu'on change le sens de l'induction ou du courant. Ces constatations sont comparables aux observations faites sur l'évolution du temps de formation des gouttes et de la tension magnétoélectrique. Ces résultats permettent une nouvelle approche de l'étude du régime transitoire [[4], [5], [6]] dont la durée est grande. Ils montrent également que la tension magnétoélectrique est liée, entre autre, à l'évolution des concentrations qui tendent vers un état d'équilibre ou une valeur limite.

Nous portons ces valeurs limites sur la figure 1, elle montre que :

— le signe de la différence ΔpH est constant;

— la valeur de ΔpH dépend du pH initial de la solution étudiée pH_0. Elle est faible pour les composés purs et beaucoup plus élevée pour des mélanges de pH_0 voisins de 5 et 8.

2° *Étude de la concentration en chlorures.* — Pour les solutions recueillies en A et B, l'ion chlorure est dosé par le nitrate d'argent.

— Il correspond toujours au milieu le plus acide un enrichissement très faible en ions chlorures (quelques millièmes).

3° *Remarque :*

— le signe de ΔpH ne dépend pas du sens initial du courant;

— il ne change que très passagèrement lorsqu'on inverse le sens du courant en cours de manipulation.

Dans nos expériences, le courant d'électrolyse ne joue donc pas toujours le même rôle que l'induction (schéma 2).

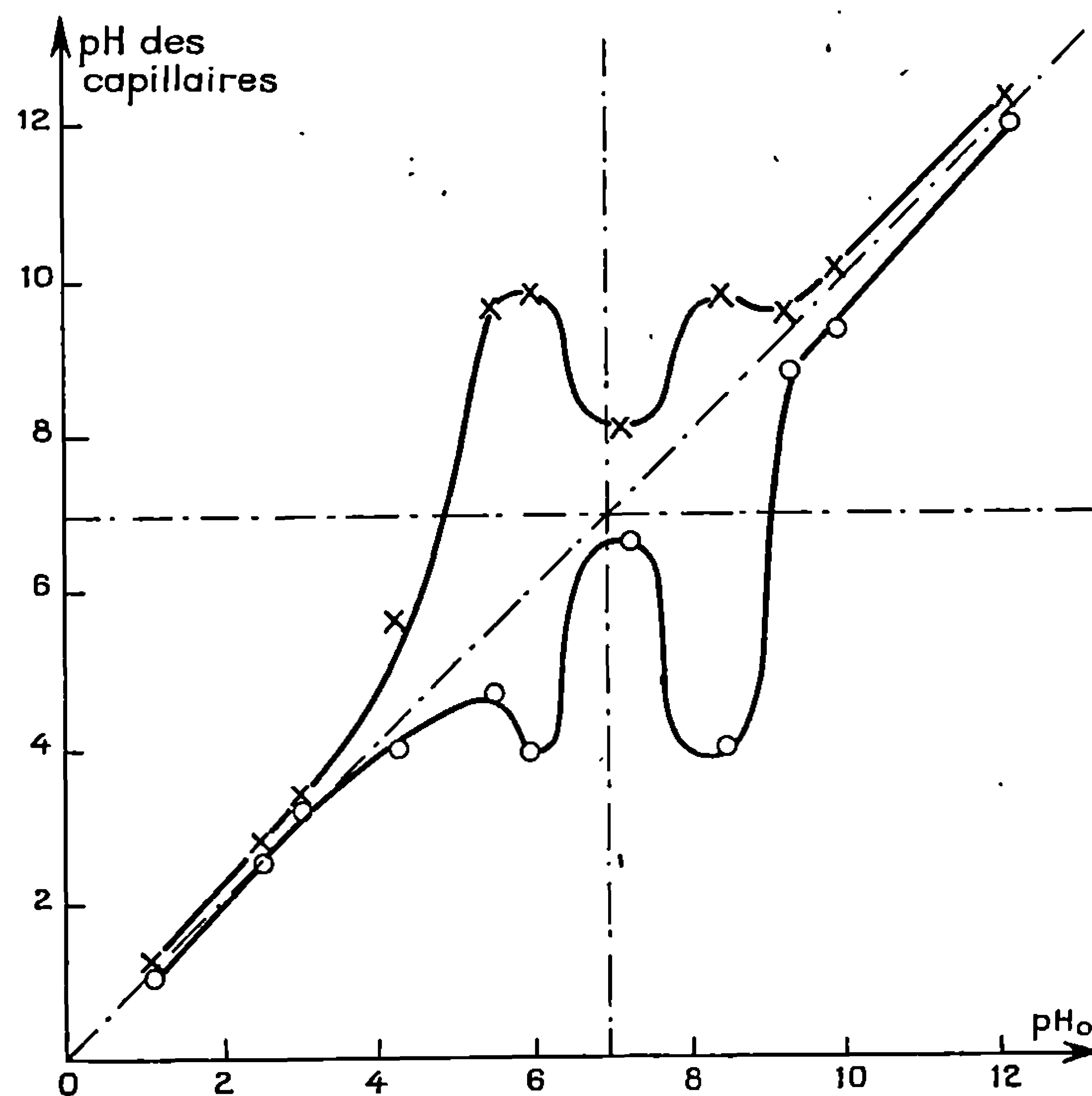


Fig. 1. — pH des capillaires en fonction de pH_0.

[$\mathcal{B}$ = + 1 T; i = + 1 mA];

○ Capillaire A. × Capillaire B.

Intérêt des résultats. — La figure 1 permet de discuter le rôle des ions H^+ et OH^- suivant la nature et la composition de la solution utilisée, ce qui n'avait pas encore été étudié.

— Pour $pH_0 < 7$, la solution recueillie en A est toujours moins modifiée que celle recueillie en B par rapport à la solution initiale utilisée.

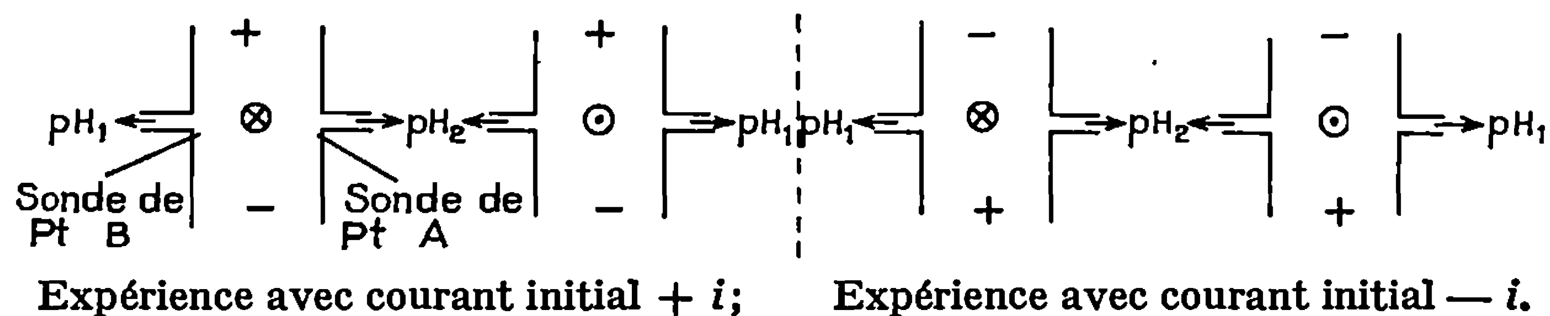
— Pour $pH_0 > 7$, il se produit exactement l'inverse.

— Ce résultat peut traduire la création d'un confinement d'ions au niveau des sondes comme le suggèrent les observations faites à l'aide des méthodes visuelles [(7), (8), (9)]. Nous montrons également que la

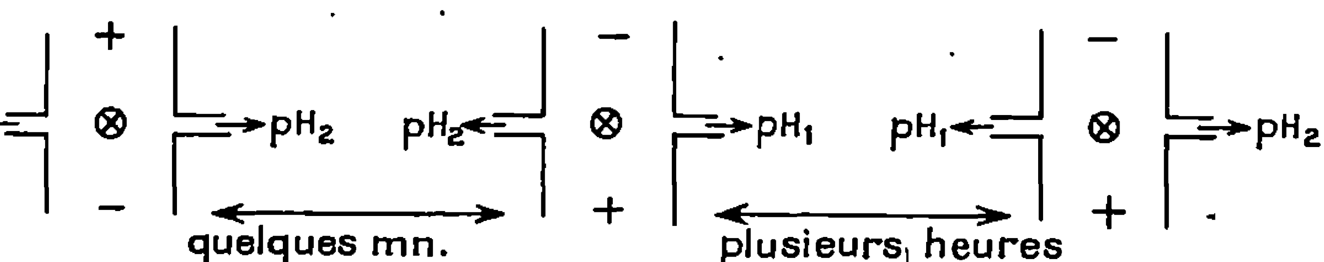
modification s'effectue préférentiellement d'un côté ou de l'autre de la cellule suivant les conditions expérimentales.

— Pour les corps purs, nous établissons une distinction entre HCl et NaOH d'une part et NaCl de l'autre.

Dans le premier cas, trois ions sont en présence; pour l'acide [11] H^+ et Cl^- prédominent et une faible variation locale de leur concentration ne peut pas conduire à une forte variation en ions OH^-; pour la base, la variation en H^+ ne varie, de même, que faiblement.



Expérience avec courant initial + *i*; Expérience avec courant initial — *i*.



Expérience avec inversion de courant en cours de manipulation.

Schéma 2 ($pH_1 < pH_2$).

Dans le deuxième cas, quatre ions sont en présence : Na^+ et Cl^-, H^+ et OH^- :

$$[Na^+] = [Cl^-] = 0,1,$$
$$[H^+] = [OH^-] \simeq 10^{-7}.$$

H^+ et OH^- jouent donc des rôles identiques et cette fois une faible variation de $[Na^+]$ et $[Cl^-]$ entraîne une forte variation des concentrations en ions OH^- et H^+; il est donc logique que nous obtenions un écart ΔpH plus important.

— Pour des mélanges de corps purs (pH_0 différents de 1, 7 et 13), l'écart ΔpH dépend de la même façon des proportions respectives en ions Na^+ et Cl^-, H^+ et OH^-. Il est d'autant plus important que les différences de concentrations sont grandes.

— De ces résultats, il ressort que l'étude expérimentale de l'effet magnétoélectrique sur les sels purs est particulièrement délicate : il est nécessaire, en effet, de travailler sur une solution rigoureusement à pH 7 pour les sels d'acide fort et de base forte comme le montre la figure 1.

— D'autre part, il paraît nécessaire de bien différencier les résultats, en particulier pour les sels, suivant le sens du courant d'électrolyse, compte tenu du schéma 2. Cette remarque peut expliquer les dissymétries et l'instabilité constatées sur la valeur de la tension magnétoélectrique lorsque le sens du courant est modifié en cours de manipulation.

— La modification obtenue sur la composition des solutions recueillies en A et B suivant que pH_0 est supérieur ou inférieur à 7 justifie l'inversion du signe de la tension magnétoélectrique obtenue pour les mêmes solutions par A. Preud'homme selon la méthode classique [3].

Ces résultats sont importants pour la compréhension du phénomène magnétoélectrique. Ils complètent l'étude de Mergault et Pagès-Nelson [10] dont l'expression théorique peut se décomposer en deux termes dont l'un est un terme de concentration des ions du soluté. De plus, en accord avec les observations obtenues à l'aide des méthodes visuelles [[7], [8], [9]], ils donnent une idée de l'importance des effets de concentration de tous les ions présents. Ils laissent également percevoir la nécessité d'étendre ce travail aux composés partiellement dissociés, et donnent une méthode pour vérifier le rôle de la mobilité des anions et des cations. Par contre ils ne permettent pas de penser que l'effet de concentration est la seule manifestation qui compose l'effet magnétoélectrique [1].

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) A. Olivier, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 529.
(2) K. Tran Cong, *Thèse de 3e cycle*, Lyon, 1969.
(3) A. Preud'homme, *Thèse de 3e cycle*, à soutenir, Reims, 1970.
(4) J. Pagès-Nelson, *Thèse*, Paris, 1969.
(5) D. Laforgue-Kantzer, *Electrochim. Acta*, 10, 1965, p. 585.
(6) M. Ammar, *Thèse de 3e cycle*, Lyon, 1970.
(7) A. Olivier et C. Nicollin, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 733.
(8) C. Nicollin, A. Olivier et D. Guérin-Ouler, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 772.
(9) D. Guérin-Ouler, C. Nicollin et A. Olivier, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1500.
(10) P. Mergault et J. Pagès-Nelson, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 665.
(11) » Des mesures de Δ *p*H ont déjà été réalisées par l'un de nous (1964) sur des acides (NO_3H et SO_4H_2 de concentrations variables) en fonction de *i* et $\mathcal{B}$. Les valeurs trouvées $0{,}002 < pH < 0{,}1$ étaient très faibles. La méthode utilisée (introduction de quinhydrone dans la cellule) comportait des ambiguïtés et ces résultats n'avaient pas été publiés.

*(Laboratoire d'Électrochimie,
Faculté des Sciences de Reims,
Moulin de la Housse,
51-Reims, Marne.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Caractéristique de passivation-activation d'une anode de fer en milieu sulfurique.* Note (*) de MM. Claude Gabrielli, Michel Keddam et Jean-Claude Lestrade, présentée par M. Gaston Charlot.

On trace la courbe courant-tension d'une électrode à disque tournant de fer dans l'acide sulfurique molaire à l'aide d'une régulation utilisant un convertisseur à impédance négative. Contrairement aux données de la littérature obtenues à l'aide d'un potentiostat, on met en évidence une transition continue de l'état actif à l'état passif.

On sait que la caractéristique courant-tension d'une électrode de fer en solution d'acide sulfurique, tracée à l'aide d'un potentiostat, fait apparaître deux transitions brutales état passif — état actif et *vice versa.* On peut penser que les discontinuités observées sont inhérentes à la régulation potentiostatique et qu'il existe une caractéristique courant-tension traduisant une transition continue entre ces deux états. C'est cette hypothèse que nous nous sommes attachés à vérifier dans cette Note.

La figure 1 représente des caractéristiques courant-tension $I(V_R)$ où V_R est la différence de potentiel entre anode et électrode de référence. Elles ont trait à une électrode de fer en solution sulfurique. Les conditions de transport, dont l'influence est déterminante [1], sont parfaitement définies par l'utilisation d'une électrode à disque tournant. La courbe en tirets a été obtenue avec un potentiostat à large bande passante [2]; la partie *a-b-c-d-e'-f* correspond à un tracé aller, par potentiels croissants, la partie *f-g-b-a* à un tracé retour. La discussion de la portion *a-b-c-d* a été faite antérieurement [[1], [3]] et nous nous intéressons, ici, à l'existence de deux potentiels caractéristiques V_A et V_P. En effet, quand V_R augmente, au potentiel de passivation V_P on observe une chute brutale du courant (*d-e'*) et quand V_R décroît depuis un potentiel égal ou supérieur à V_P le courant augmente brusquement au potentiel d'activation V_A (*g-b*). Franck définit le potentiel de Flade comme celui qui correspond à l'arrêt marqué par le potentiel lors de sa chute spontanée de *g* vers *a* après coupure de la polarisation. Celui-ci est assimilable à V_A, d'ailleurs la valeur expérimentale trouvée ici ($V_A = 325$ mV/E. C. S.) est en accord avec celle de Franck [4].

S'il est possible de passer de *d* en *g* sans discontinuité, la courbe correspondante peut être obtenue avec une régulation à impédance interne négative. Les dispositifs de ce type proposés jusqu'ici, qui ont été utilisés pour corriger la chute ohmique [5], ne conviennent pas pour de forts courants; aussi nous nous sommes intéressés aux convertisseurs à impédance négative (C. I. N.).

Le montage C. I. N. est utilisé en électronique ([6]) pour sa fonction de transfert particulière, caractérisée par les deux relations (*fig.* 2 *a*) :

$$E_1 = E_2 \quad \text{et} \quad I_1 = KI_2.$$

Comme

$$E_1 = E - RI_1, \quad I_2 = -I \quad \text{et} \quad E_2 = V_{CE},$$

on obtient la relation

$$V_{CE} = E + RKI.$$

Nous avons réalisé ainsi une régulation ayant une résistance interne équivalente négative, qui impose donc une droite de charge disposée comme

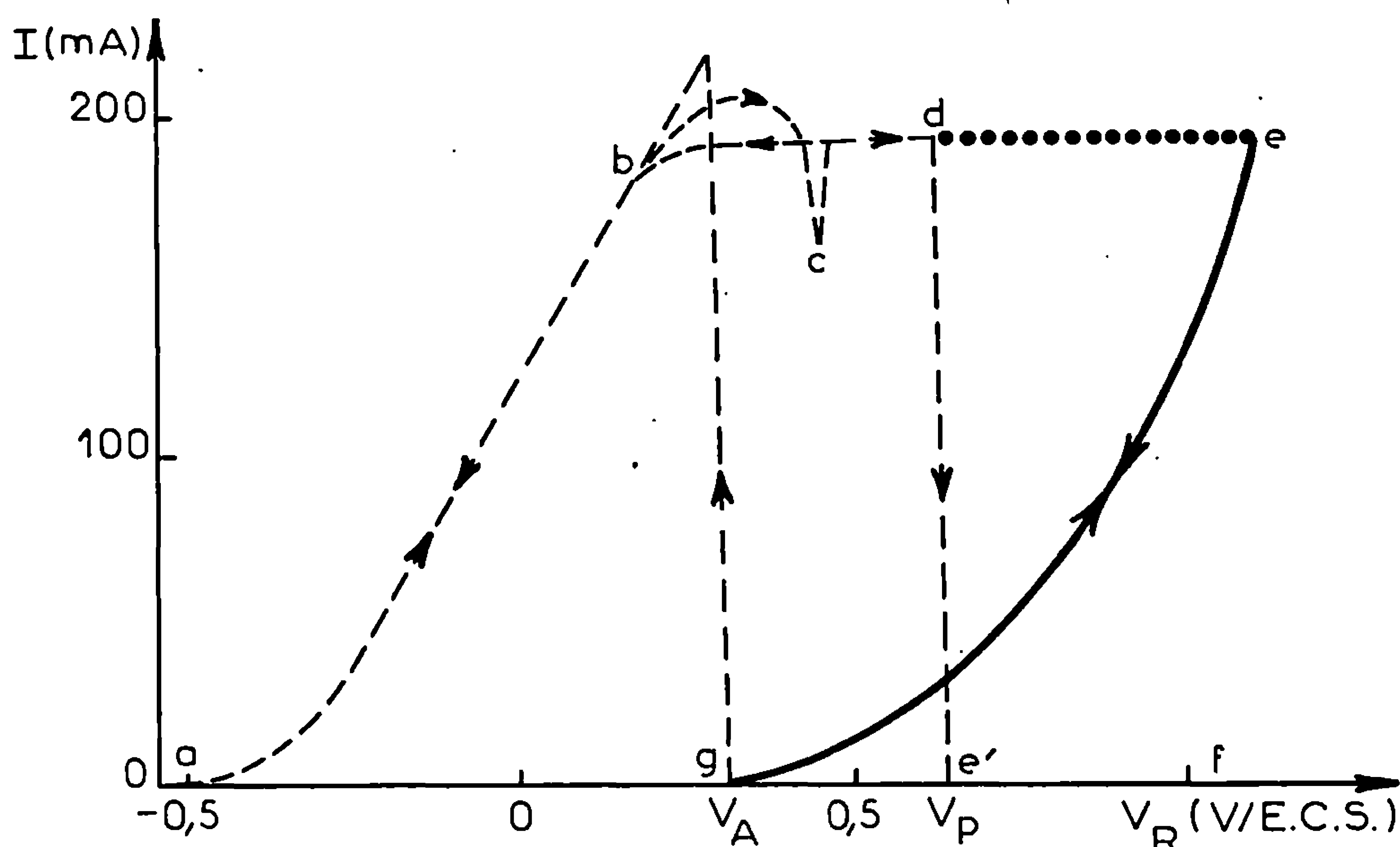


Fig. 1.

En tirets : Courbe courant-tension potentiostatique (aller *a-b-c-d-e′-f*; retour *f-g-b-a*).

En traits pleins : Caractéristique de passivation-activation (*e-g*).

Conditions expérimentales : (A) Anode : disque tournant de fer « Johnson-Matthey », 5 mm de diamètre; vitesse de rotation : 750 t/mn. (B) Électrolyte : H_2SO_4, 2N, acide qualité « Suprapur Merck », eau permutée; Atmosphère : argon « Ultrapur Air liquide » ; Température : 25 ± 0,1°C.

l'indique la figure 2 *b*. On régule le potentiel de la contre-électrode, mais on trace la caractéristique I (V_R) en mesurant la tension sur l'électrode de référence. Ce dispositif, mis au point au laboratoire à l'aide d'amplificateurs opérationnels, nous permet de réguler des systèmes électrochimiques à caractéristique courant-tension en « Z » qui, jusqu'à présent, ne pouvaient pas être stabilisés, que ce soit avec un potentiostat ([1]), ou une autre régulation classique à impédance interne positive ou nulle (nous avons porté en traits tirets sur la figure 2 *b*, le tracé potentiostatique que l'on obtiendrait pour une telle caractéristique).

A l'aide de ce dispositif, nous avons pu reprendre le tracé de la courbe courant-tension $I(V_R)$ dans les mêmes conditions que pour le tracé potentiostatique précédent (*fig.* 1). Rien n'est changé pour la partie *a-b-c-d* mais en jouant successivement sur l'ordonnée à l'origine et sur la pente de la droite de charge, nous avons obtenu la partie *d-e-g-f* de la figure 1. Le tracé potentiostatique s'interprète alors très simplement. Le potentiel de Flade est caractérisé par un extremum au point *g* de la caractéristique $V_R(I)$, qui rend instable la régulation potentiostatique entraînant ainsi la réactivation brutale de l'électrode. En *d* ($V_R \geq V_P$) on observe avec le montage C. I. N. l'apparition d'oscillations qui expliquent la chute brutale dans le tracé potentiostatique. Elles se poursuivent dans la portion *d-e*, que nous avons représentée en traits pointillés; quand le potentiel augmente, elles s'amortissent et l'on obtient une caractéristique stationnaire de passivation-

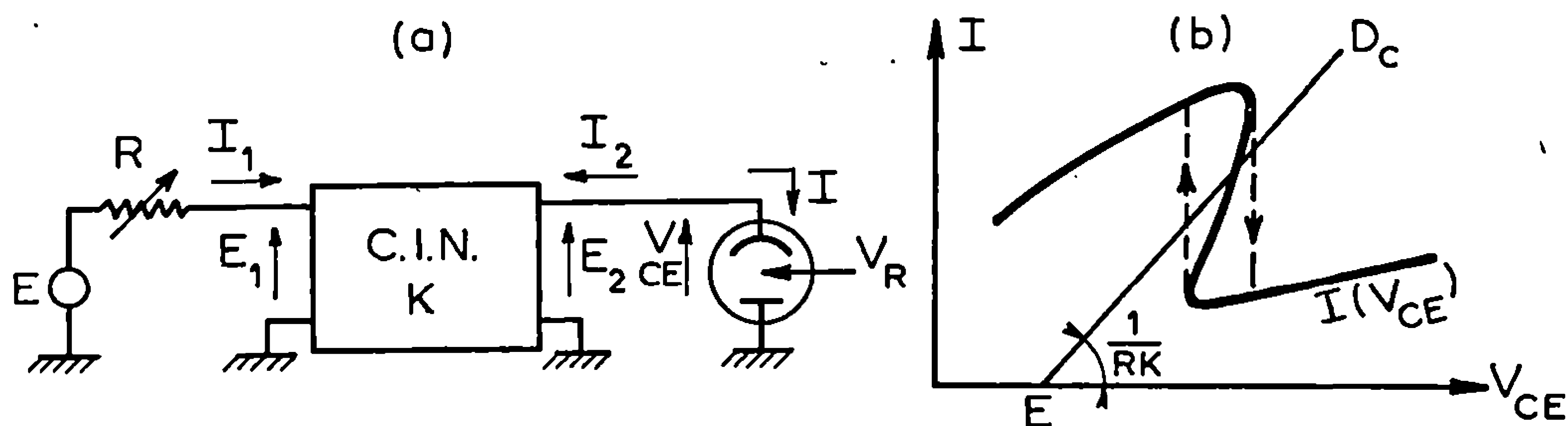


Fig. 2. — Régulation d'une caractéristique courant-tension en « Z ».

(*a*) Schéma du montage : convertisseur à impédance négative (C. I. N.) connecté à une cellule électrochimique.

(*b*) Position de la droite de charge (De) imposée par une régulation à impédance interne négative (E, — RK) par rapport à une caractéristique courant-tension en « Z » : $I(V_{CE})$. En tirets, tracé potentiostatique correspondant.

activation qui peut être décrite de façon unique et reproductible dans les deux sens de tracé (partie *e-g-f*). Toutefois, entre *e* et *g*, on observe, à l'oscilloscope, des fluctuations de courant quasi-périodiques d'assez basse fréquence (de quelques hertz à quelques dizaines de hertz), mais dont l'amplitude ne dépasse pas 10 % de la valeur moyenne. Ces fluctuations semblent être influencées par la vitesse de rotation de l'électrode et par son état de surface. Elles pourraient donc être dues à des processus hydrodynamiques.

Il faut alors admettre que dans un certain domaine, pour une tension V_R donnée, il existe trois états possibles pour le système étudié. Certains auteurs ont prévu ce comportement en faisant intervenir la chute ohmique due à la résistivité de l'électrolyte, combinée ou non avec la polarisation de concentration [(7), (8)]. Cependant, nous remarquons qu'une correction adoptant pour valeur de la résistance de l'électrolyte $R_e = 2{,}3\ \Omega$, mesurée (1)

dans la partie a-b de la courbe courant-tension, ne suffit pas à rendre compte du phénomène, car la caractéristique de passivation-activation conserve une pente positive après correction.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) M. Keddam, *Thèse*, Paris, 1968, n° C. N. R. S. AO 2192.
(2) I. Epelboin, C. Gabrielli et J. C. Lestrade, *Rev. Gén. Élect.*, 79, n° 8, 1970, p. 669.
(3) M. Froment, M. Keddam et Ph. Morel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2529.
(4) U. F. Franck, *Z. Naturforch.*, 49, 1949, p. 378.
(5) A. A. Pilla, R. B. Roe et C. C. Herrmann, *J. Electrochem. Soc.*, 116, n° 8, 1969, p. 1105.
(6) G. F. Sabbadini et G. M. Riva, *Onde électrique*, 47, n° 480, 1967, p. 427.
(7) J. Osterwald, *Z. Elektrochem.*, 66, 1962, p. 401.
(8) H. Degn, *Trans. Faraday Soc.*, 64, n° 5, 1968, p. 1348.

(*Groupe de Recherche n° 4*
du C. N. R. S.,
Physique des Liquides et Électrochimie,
associé à la Faculté des Sciences de Paris,
9, *quai Saint-Bernard*,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de la longueur des chaînes de polymère « précurseur » sur le gonflement à l'équilibre de gels réticulés par copolymérisation séquencée anionique.* Note (*) de MM. **Gérard Hild** et **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

Le taux de gonflement à l'équilibre, dans le benzène, d'un gel obtenu par copolymérisation séquencée anionique varie linéairement avec $M_L^{3/5}$, M_L étant la masse moléculaire du précurseur linéaire. Le modèle du gel « idéal » peut donc être utilisé dans ertaines limites, pour rendre compte du comportement de ces gels.

Nous avons établi que la copolymérisation séquencée anionique du styrène avec une faible quantité de divinylbenzène (DVB) sous l'action d'un promoteur bifonctionnel conduit à la formation de gels réticulés homogènes, de structure bien définie. Nous avons opéré dans des conditions telles que le phénomène de synérèse soit exclu [([1]), ([2])].

Contrairement aux gels obtenus par un processus radicalaire ([1]), on peut déterminer ici avec précision la longueur moyenne M_L des éléments linéaires compris entre deux points de ramification successifs. Les fluctuations de M_L autour de sa valeur moyenne restent faibles, les gels ainsi préparés sont donc de porosité bien déterminée. En revanche, la fonctionnalité des points de ramification, c'est-à-dire le nombre f de chaînes issues d'un même nodule de poly (DVB) n'est pas accessible à l'expérience.

Si on suppose que le gel est idéal, c'est-à-dire que chacun de ses éléments linéaires est fixé par ses deux extrémités à deux nœuds différents du réseau, le nombre ν_e de chaînes élastiques est relié à la masse moléculaire moyenne des éléments linéaires M_L par la relation

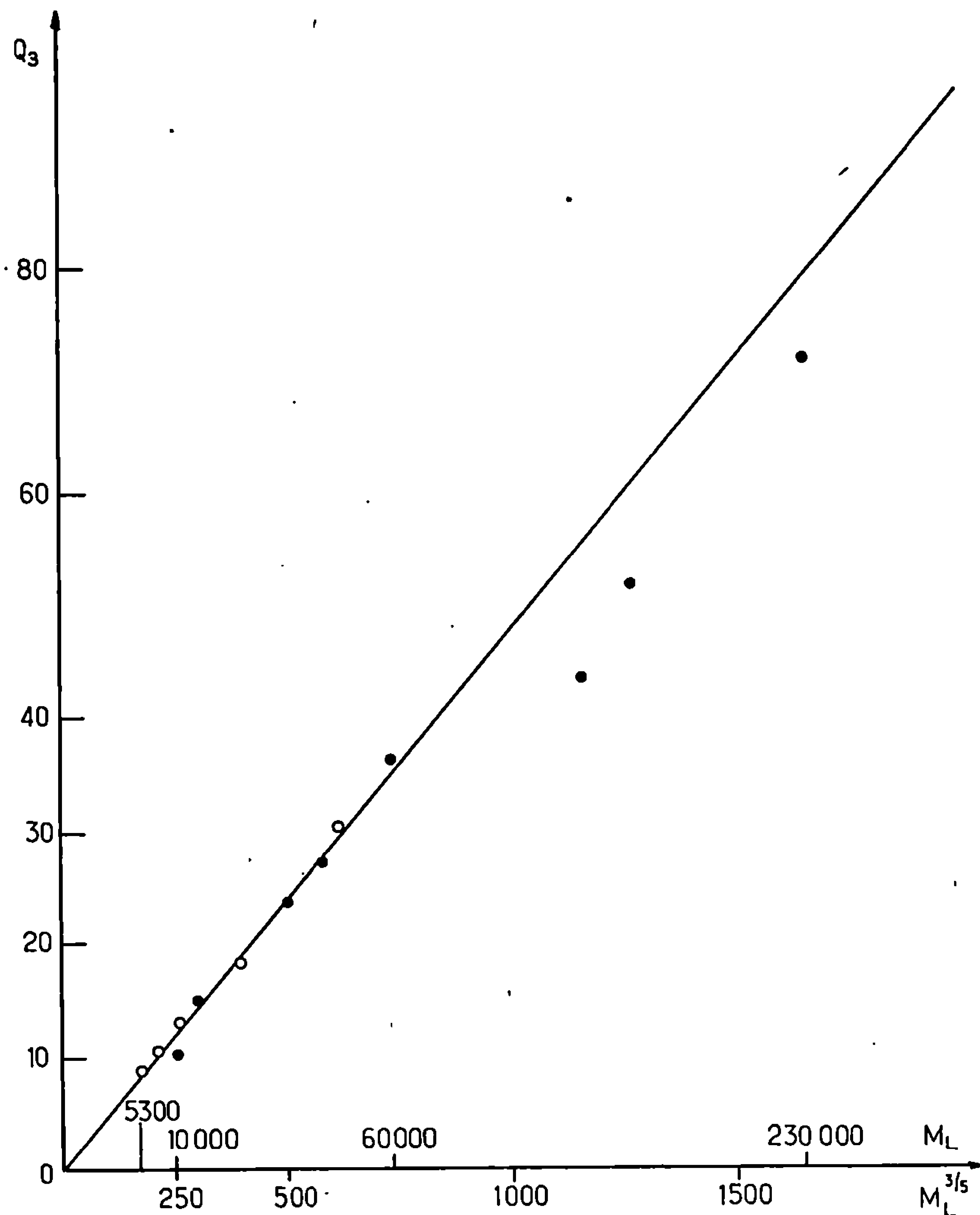
$$\nu_e = \frac{1}{M_L \bar{v}_3^0}, \qquad (1)$$

où $\bar{v}_3^0$ est le volume spécifique du réticulat sec.

Il a été établi ([3]) que le nombre de chaînes élastiques ν_e dans un gel est relié à son taux de gonflement en volume $Q_3 = v_3^{-1}$ par la relation

$$\nu_e = \frac{\ln(1 - v_3) + v_3 + \chi_{13} v_3}{\bar{V}_1 \left(B v_3 - A h_3^{\frac{2}{3}} v_3^{\frac{1}{3}}\right)}, \qquad (2)$$

dans laquelle χ_{13} est le coefficient d'interaction solvant-réticulat, $\bar{V}_1$ le volume molaire du solvant; h_3 représente la fraction volumique du gel à l'état de relaxation. Les valeurs des constantes A et B ont fait l'objet de nombreuses discussions [([3]), ([4]), ([5])]. Il est généralement admis que les valeurs qui reposent sur les meilleurs arguments sont : $A = 1$ et $B = 2/f$.



Variation du taux de gonflement Q_3 en fonction de $M_L^{3/5}$.

○ Mesures effectuées par Weiss (2); ● Deuxième série de gels expérimentés.

A partir des relations (1) et (2) l'expression du taux de gonflement peut se mettre sous la forme

$$(3) \qquad Q_3 = \nu_3^{-1} = \left(\frac{1-\chi_{12}}{\bar{V}_1}\right)^{\frac{3}{5}} \left(\frac{1}{h_3}\right)^{\frac{2}{5}} (\bar{\nu}_3^0)^{\frac{3}{5}} M_L^{\frac{3}{5}},$$

moyennant les hypothèses supplémentaires suivantes :

a. le taux de gonflement est élevé : $\nu_3 \ll 1$;

b. l'inégalité $\nu_3 \ll h_3 (f/2)^{3/2}$ est vérifiée;

c. les coefficients d'interaction solvant-polymère sont identiques, que la chaîne fasse ou non partie d'un réseau tridimensionnel : $\chi_{12} = \chi_{13}$;

d. h_3, le « memory-term », peut être assimilé à la fraction volumique des chaînes de polystyrène au moment de la réticulation.

On voit donc que Q_3 doit être proportionnel à $M_L^{3/5}$. C'est ce que nous avons tenté de vérifier, pour deux séries de gels préparés dans des conditions identiques. Dans la présente Note, nous discuterons les principaux résultats obtenus.

Les gels bruts sont traités pendant plusieurs jours par le benzène afin d'en extraire les constituants solubles, puis on les soumet aux mesures de gonflement à l'équilibre dans le benzène. La technique utilisée est décrite par ailleurs [2]. Les masses moléculaires M_L des polystyrènes « précurseurs » sont déterminées pour chacun des gels par diffusion de la lumière et s'échelonnent de 3.10^3 à $2,5.10^5$. Sur la figure, nous avons représenté la variation de Q_3 en fonction de $M_L^{3/5}$.

On constate que si $M_L < 7.10^4$, les points s'alignent sur une droite qui passe par l'origine, comme le prévoit la théorie. A partir de l'équation (3) et en utilisant les données suivantes : $\overline{V}_1 = 90$ ml, $\overline{v}_3^0 = 0,95$ ml/g, $h_3 = 8,4.10^{-2}$, $(1/2 - \chi_{12}) = 0,0442$ [6], le calcul de la pente de la droite conduit à une valeur théorique de $2,71.10^{-2}$. La valeur expérimentale est plus élevée : $4,76.10^{-2}$. Cet écart est important et nous a incités à examiner à nouveau la validité des hypothèses qui sont à la base de la relation (3).

L'idéalité du gel ne paraît pas devoir être remise en cause, car c'est elle qui implique la variation linéaire de ν_e avec M_L^{-1}, donc de Q_3 avec $M_L^{3/5}$.

De même on peut admettre que les paramètres d'interaction $(1/2) - \chi$ entre deux segments, dans le solvant considéré, sont voisins, que ces segments fassent ou non partie d'un réseau tridimensionnel.

Des deux conditions : $v_3 \ll 1$ et $v_3 \ll h_3 (f/2)^{3/2}$, la première est toujours satisfaite, dans les conditions expérimentales où nous opérons. La seconde l'est également si l'on admet que la fonctionnalité f est suffisamment élevée. Des travaux récents [7] sur des polystyrènes « en étoile », préparés de façon similaire ont montré qu'il en est bien ainsi.

Les autres hypothèses nécessitent quelques commentaires :

— Le fait d'assimiler le « memory-term » h_3 à la concentration en volume des chaînes de polystyrène, au moment de l'addition de DVB, implique que l'on néglige l'effet de la réticulation sur l'entropie du système; en d'autres termes, on admet que les chaînes n'exercent pas de forces élastiques sur les nœuds lorsque leur concentration en volume est h_3. Cependant cette hypothèse, utilisée par plusieurs auteurs [(3), (8)], nous paraît mieux fondée quand la réticulation intervient après la polymérisation du styrène, ce qui n'est pas le cas lorsque le gel est préparé par voie radicalaire [1].

— On peut enfin envisager que l'écart observé entre les pentes théoriques et expérimentales soit dû exclusivement à un choix erroné des valeurs des constantes A et B. J. J. Hermans [5] admet notamment pour A

la valeur de 0,5. La valeur de A qui conduirait à des pentes identiques serait de 0,39. Par contre, une éventuelle erreur sur B n'apparaîtrait pas ici, car dans le calcul le terme contenant B est négligé devant celui contenant A.

Si M_L croît au delà de 7.10^4, les points expérimentaux s'éloignent de la droite dont la pente vient d'être discutée. Contrairement à certains résultats précédents [2], le taux de gonflement en volume *croît moins vite* que $M_L^{3/5}$. La proportion de polystyrène extractible, dans ces gels, est de l'ordre de 10 %. Ce résultat implique que la proportion de chaînes « pendantes » est relativement élevée. De ce fait, ces gels ne répondent plus à la définition d'un gel idéal. Il est vraisemblable que les chaînes pendantes manifestent leur présence dans le gel par un effet de « dégonflement » notable [9] tout comme le font des chaînes de polystyrène solubles, ainsi que nous le verrons dans un travail ultérieur.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) P. Weiss, G. Hild, J. Herz et P. Rempp, *Makromol. Chem.*, 135, 1970, p. 249.
(2) P. Weiss, J. Herz et P. Rempp, *Makromol. Chem.* (à paraître).
(3) K. Dusek et W. Prinz, *Adv. Polymer Sci.*, 6, 1969, p. 1.
(4) P. J. Flory, *J. chem. Phys.*, 18, 1950, p. 108.
(5) J. J. Hermans, *Trans. Faraday Soc.*, 43, 1947, p. 591.
(6) A. Dondos et H. Benoit, *Makromol. Chem.*, 118, 1968, p. 165.
(7) J. G. Zilliox, P. Rempp et J. Parrod, *J. Polymer Sci.*, 22, C, 1968, p. 145.
(8) D. E. Knibbe, *Diffusion Controlled stress relaxations of swollen rubber networks*, Université Press, Rotterdam, 1968.
(9) R. F. Boyer, *J. Chem. Phys.*, 13, 1945, p. 363.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules,
C. N. R. S.,
6, *rue Boussingault,*
67-*Strasbourg,*
Bas-Rhin.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du bromo-bis-diéthyldithiocarbamate d'arsenic.* Note (*) de Mlle **Renée Bally**, présentée par M. Jean Wyart.

Le bromo-bis-diéthyldithiocarbamate d'arsenic de formule chimique $[(C_2H_5)_2NCSS]_2AsBr$ a été préparé par M. Jean Bolle par action ménagée du brome sur le tridiéthyldithiocarbamate d'arsenic. Il cristallise en prismes à base losangique de couleur blanc-vert. Les intensités des taches de diffraction par rayons X (CuK_α) sur monocristaux ont été enregistrées sur chambre de Weissenberg et lues au moyen d'un densitomètre et d'une échelle étalonnée.

Paramètres atomiques.

	x.	y.	z.		x.	y.	z.
Br.....	1,1145	0,6109	0,3466	N (2)...	0,6521	0,3991	0,3035
As.....	0,9439	0,5153	0,4104	C (3)...	0,5904	0,4708	0,2695
S (1)...	0,8017	0,4919	0,4903	C (4)...	0,6181	0,2984	0,2931
S (2)...	0,9108	0,6607	0,4470	C (5)...	0,7853	0,7573	0,5390
S (3)...	0,7702	0,5411	0,3537	C (6)...	0,6990	0,6139	0,5813
S (4)...	0,8376	0,3457	0,3748	C (7)...	0,4462	0,4929	0,2887
C (1)...	0,7414	0,4209	0,3406	C (8)...	0,5470	0,5944	0,5646
C (2)...	0,8223	0,6098	0,4969	C (9)...	0,9065	0,7875	0,5671
N (1)...	0,7673	0,6572	0,5363	C (10)..	0,1841	0,2618	0,2465

Distances interatomiques intramoléculaires.

Br—As................	2,711 Å	C (2)—N (1)...........	1,32 Å
As—S (1).............	2,475	N (1)—C (5)...........	1,46
As—S (2).............	2,321	N (1)—C (6)...........	1,46
As—S (3).............	2,267	N (2)—C (3)...........	1,48
As—S (4).............	2,820	N (2)—C (4)...........	1,52
S (1)—C (2)...........	1,727	C (5)—C (9)...........	1,46
S (2)—C (2)...........	1,698	C (6)—C (8)...........	1,59
S (3)—C (1)...........	1,796	C (4)—C (10)..........	1,44
S (4)—C (1)...........	1,684	C (3)—C (7)...........	1,58
C (1)—N (2)...........	1,32		

Angles autour de l'atome d'arsenic.

Br—As—S (1)............	154°,8	S (2)—As—S (4)..........	149°,6
Br—As—S (2)............	81,8	S (3)—As—S (4)..........	70,1
Br—As—S (3)............	91,4	S (1)—As—S (3)..........	95,3
Br—As—S (4)............	119,6	S (1)—As—S (4)..........	85,5
S (1)—As—S (2)..........	74,0	S (2)—As—S (3)..........	89,4

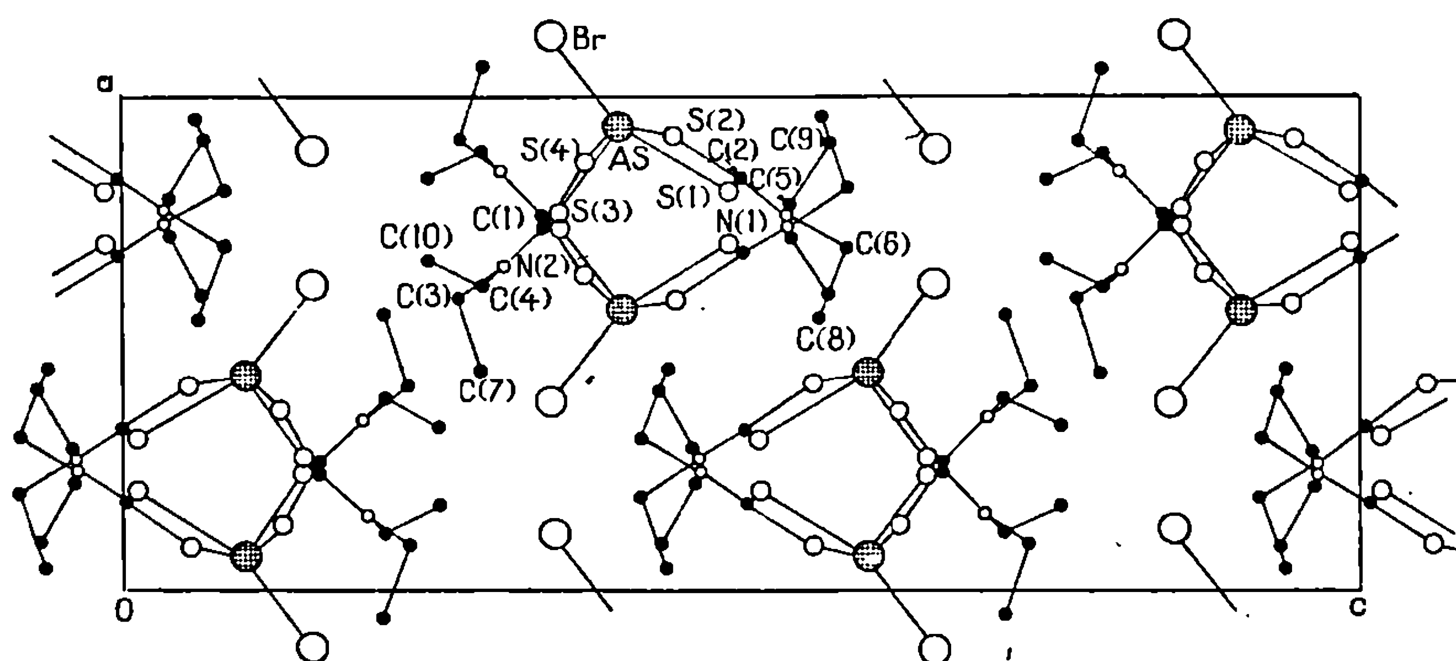


Fig. 1. — Projection suivant *b*.

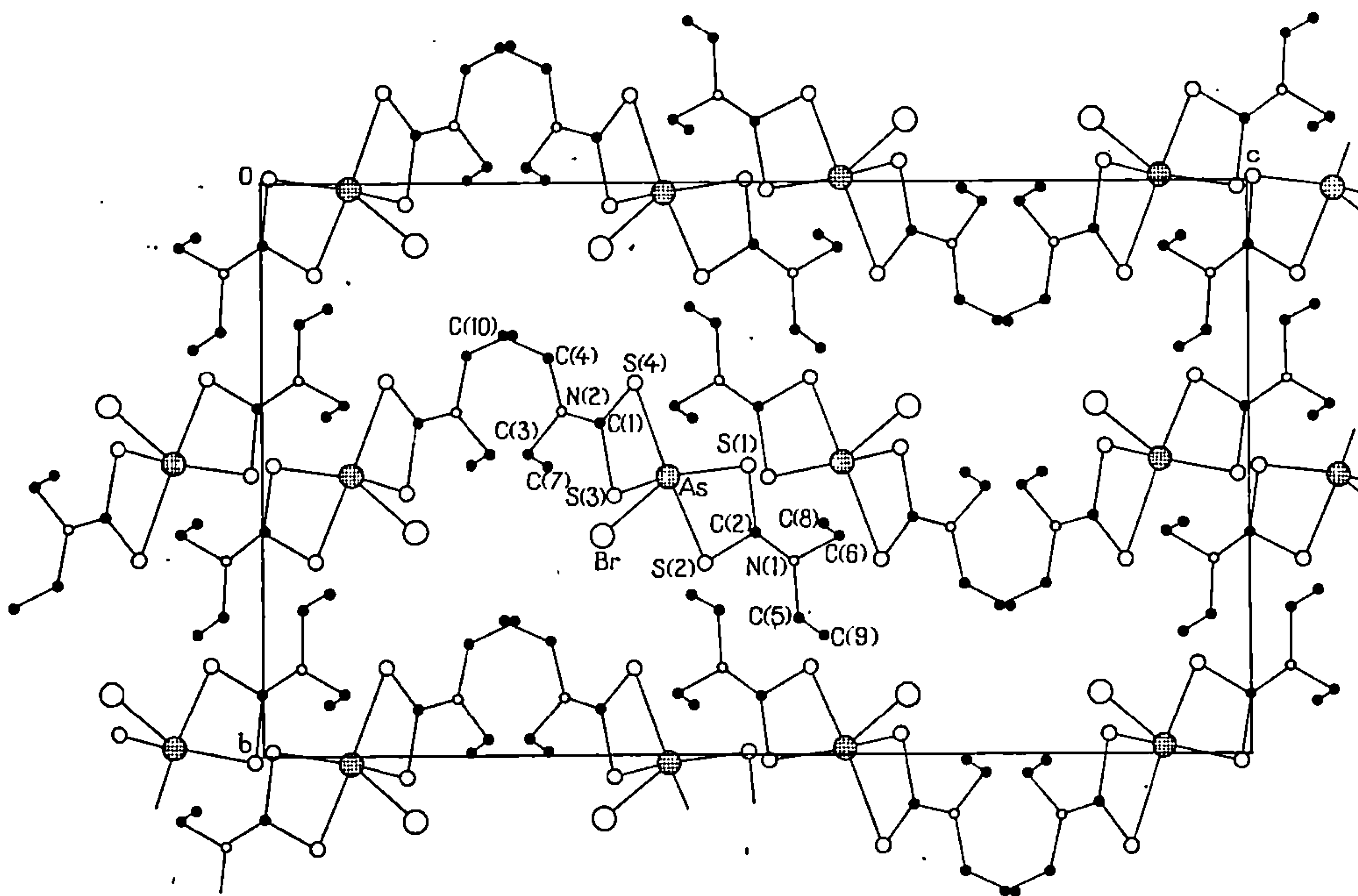


Fig. 2. — Projection suivant *a*.

La maille appartient au système orthorhombique; le groupe spatial est P*bca* avec les paramètres :

$a = 9{,}95\ \text{Å} \pm 0{,}02\ \text{Å}$, $d_c = 1{,}64\ \text{g.cm}^{-3}$,
$b = 14{,}49$, $Z = 8$,
$c = 25{,}03$.

La structure a été résolue par application de la méthode d'addition symbolique et les coordonnées atomiques déduites des sections de Fourier ont été affinées sur « CDC 3600 ».

Les résultats sont donnés par les schémas et les tableaux et correspondent à un facteur d'accord de 0,125.

Il n'y a pas de liaisons intermoléculaires intéressantes.

Les plans moyens formés par les deux groupements $\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\!\!>\!CN\!<\!\!\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$ font un angle de 102°.

L'atome d'arsenic est lié aux quatre atomes de soufre et à l'atome de brome. Les deux liaisons arsenic-soufre les plus courtes et la liaison arsenic-brome semblent dues à l'hybridation normale sp^3 de l'arsenic avec des angles voisins de 90° quoique la liaison arsenic-brome (2,71 Å) soit très supérieure à la somme des rayons covalents de l'arsenic et du soufre (2,35 Å).

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(*Laboratoire de Minéralogie*
et Cristallographie,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences, Tour 16,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-Paris, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la phase* ThV_2O_7. Note (*) de MM. **Michel Quarton**, **Alexandre Rimsky** et **William Freundlich**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans le système V_2O_5-ThO_2 trois phases sont mises en évidence : $Th(VO_3)_4$, ThV_2O_7 et $Th_3(VO_4)_4$ [Le Flem et Hagenmuller (1)]. La structure de cette dernière a été précisée par ces auteurs (2). Les données cristallographiques du métavanadate ont été obtenues par analogie avec $Np(VO_3)_4$ (3). Le présent travail concerne l'étude structurale du pyrovanadate.

Un monocristal de cette phase a pu être isolé dans le mélange de composition ThO_2-$2V_2O_5$ fondu vers 992°C. Celui-ci, de symétrie orthorhombique, se présente sous la forme d'un parallélépipède allongé suivant l'axe $\vec{a}$, de couleur brune.

Les clichés de cristal oscillant et de Weissenberg ont permis de déterminer les paramètres approchés de la maille élémentaire. Le diagramme de diffraction X a été obtenu en présence de NaCl comme étalon avec la radiation K_α du cobalt. L'indexation précise des distances interréticulaires (tableau I) a été rendue possible par l'affinement des paramètres donnant les valeurs suivantes :

$$a = 7{,}216 \pm 0{,}004 \text{ Å}, \qquad b = 6{,}964 \pm 0{,}004 \text{ Å}, \qquad c = 22{,}80 \pm 0{,}01 \text{ Å}.$$

La densité pyenométrique mesurée dans le xylène est de $5{,}15 \pm 0{,}04$. Elle conduit à placer huit groupements formulaires par maille élémentaire et est en bon accord avec la densité théorique : 5,17.

Sur les diagrammes de Weissenberg et de précession l'existence des seules réflexions $0kl$ pour $k + l = 2n$ et $h0l$ pour $h + l = 2n$ donne les groupes d'espace possibles : P nnm ou P $nn2$.

Les projections de Patterson ont permis de placer dans l'espace les atomes Th et V_1. Leurs coordonnées ont été affinées au moyen du programme d'essai et contrôle (4).

Il a ensuite été procédé au calcul de sections puis de séries-différences perpendiculaires à l'axe $\vec{a}$, espacées de 0,2 Å, à l'aide du programme « Topaze » (5). Les résidus de densité électronique ont permis de placer les atomes de vanadium et d'oxygène restants. Un affinement dans le groupe non centré P $nn2$ n'a donné aucun résultat satisfaisant, le groupe de recouvrement P nnm a été retenu.

L'affinement final a été réalisé au moyen du programme de moindres carrés de Busing, Martin et Lévy (6) avec introduction de la dispersion anomale. Le facteur de reliabilité des cristallographes prenait alors la valeur

TABLEAU I.

$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	h	k	l.
15	11,40	11,40	0	0	2
72	6,659	6,660	0	1	1
95	5,702	5,700	0	0	4
77	5,136	5,134	0	1	3
61	4,894	4,894	1	1	1
60	4,185	4,184	1	1	3
83	3,801	3,800	0	0	6
62	3,606	3,608	2	0	0
55	3,438	3,440	2	0	2
43	3,372	3,372	1	1	5
100	3,136	3,136	1	2	0
79	3,049	3,049	2	0	4
45	2,952	2,952	2	1	3
70	2,746	2,747	1	2	4
23	2,615	2,616	2	0	6
24	2,416	2,418	1	2	6
39	2,281	2,280	0	0	10
21	2,178	2,178	3	1	3
23	2,120	2,121	1	3	3
40	1,978	1,979	3	2	0
37	1,916	1,915	3	2	3
		1,915	1	1	11
24	1,890	1,890	0	3	7
		1,891	2	3	3
39	1,864	1,864	3	1	7
26	1,845	1,844	1	2	10
18	1,829	1,829	1	3	7
16	1,804	1,804	4	0	0
15	1,754	1,755	3	2	6
24	1,740	1,740	0	4	0
		1,741	4	1	1
		1,741	2	1	11
12	1,719	1,720	4	0	4
13	1,687	1,686	2	2	10
		1,688	1	4	1
17	1,673	1,674	1	4	2
		1,674	2	3	7
16	1,664	1,665	0	4	4
		1,665	1	3	9
11	1,567	1,568	2	4	0
12	1,532	1,531	1	2	13
		1,532	3	1	11
12	1,510	1,511	4	2	5
10	1,494	1,495	3	2	10

de 0,119 pour l'ensemble des strates $0kl$, $1kl$, $2kl$, $3kl$, soit 264 réflexions indépendantes.

Les positions atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Atomes.	x.	y.	z.	B (Å²).
Th	0,719	0,129	0,141	0,51
V_1	0,288	0,328	0,187	0,91
V_2	0,402	0,144	0	1,28
V_3	0,554	0,359	0	1,09
O_1	0,672	0,108	0	1,93
O_2	0,291	0,394	0	1,77
O_3	0,350	0,151	0,070	1,62
O_4	0,086	0,201	0,156	0,91
O_5	0,450	0,172	0,167	0,84
O_6	0,321	0,316	0,254	0,51
O_7	0,715	0,445	0,180	0,93
O_8	0,622	0,359	0,068	1,16

On retrouve ici l'atome de thorium entouré de huit atomes d'oxygène occupant les sommets d'un polyèdre irrégulier à douze faces triangulaires (7).

L'atome de vanadium en position générale est situé au centre d'un tétraèdre d'oxygènes communs aux polyèdres « ThO_8 ».

Les deux atomes de vanadium en position spéciale, de multiplicité 4, sont entourés chacun de cinq atomes d'oxygène situés aux sommets de bipyramides trigonales. Celles-ci sont reliées entre elles deux à deux par une arête alors que les atomes d'oxygène occupant les deux sommets sont liés aux atomes de thorium.

La structure est donc constituée de bipyramides trigonales qui forment une chaîne $(VO_3)_\infty$ parallèle à la direction b et de tétraèdres VO_4. La cohésion de l'ensemble est assurée par le thorium qui s'entoure de huit atomes d'oxygène et qui met en jeu avec chacun d'eux 1/2 valence électrostatique.

(*) Séance du 16 novembre 1970.

(1) G. Le Flem et P. Hagenmuller, *Rev. Hautes tempér. et Réfract.*, 1, 1964, p. 149.
(2) G. Le Flem, A. Hardy et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1663.
(3) M. Pagès et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2181.
(4) J. Borène, *Thèse*, Paris, 1967, n° C. N. R. S. A. O. 1121.
(5) Laruelle, Faculté de Pharmacie, Paris, (Travaux non publiés).
(6) W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Lévy, Programme O. R. F. L. S., 1962.
(7) J. Thoret, A. Rimsky et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2045.

(*E. R.* n° 9, *C. N. R. S.*,
Laboratoire de Chimie minérale,
1, *rue Victor-Cousin*,
75-*Paris*, 5e
et *Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie*,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences, Tour 16,
9, *quai Saint-Bernard*,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le partage de certains éléments entre les résines échangeuses d'ions « Dowex » et les solutions molybdiques en milieu acide chlorhydrique.* Note (*) de MM. **Gérard Lorang** et **Vu Quang Kinh**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'adsorption de Mo^{VI}, W^{VI} et de Ta^{V} par la résine anionique « Dowex » 1 en milieu chlorhydrique est profondément modifiée par la présence simultanée de sels de molybdène et d'eau oxygénée par suite de la formation de complexes chlorés peroxydés. Par contre, l'adsorption par cette résine, ainsi que par la « Dowex » 50W × 8, des éléments du groupe du fer n'est pas très perturbée. Les complexes peroxydés des trois premiers éléments sont de nature anionique comme l'indique leur manque d'affinité pour la résine cationique.

Dans une Note précédente (1), nous avons détaillé un schéma de purification par résines échangeuses d'ions « Dowex » des solutions concentrées de molybdate d'ammonium. Nous présentons ici une étude relative au partage des impuretés principales contenues dans ce métal entre ces résines échangeuses d'ions et les solutions de molybdène hexavalent utilisées.

Ces solutions sont de deux provenances : la première est une solution d'oxychlorures de molybdène résultant de la dissolution anodique du métal dans HCl 6 N, la seconde s'obtient par dissolution du paramolybdate d'ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24}, 4H_2O$ dans l'acide chlorhydrique. Nous avons déterminé la solubilité de ce sel en milieu chlorhydrique. La figure 1 montre que cette solubilité passe par un minimum vers HCl 0,3 N puis augmente ensuite rapidement avec l'acidité de la solution. Cette courbe nous a permis de choisir la concentration convenable en molybdène afin qu'aucun phénomène de précipitation de vienne modifier les valeurs des coefficients de partage dans le domaine d'acidité étudié. Cette concentration a été ainsi fixée à 30 mg Mo/ml pour les solutions ayant une normalité d'acide $C_{HCl} > 1$ N et à 20 mg Mo/ml pour celles ayant $C_{HCl} < 1$ N. Nous avons utilisé l'eau oxygénée, agent oxydant et complexant, particulièrement pour empêcher l'hydrolyse du tungstène et du tantale et également celle de Mo^{VI} à faible acidité. Ce réactif amène le molybdène pentavalent des oxychlorures à l'état hexavalent.

Le coefficient de partage λ_p d'un élément est déterminé à l'aide de la technique des traceurs radioactifs (2). Nous représentons sur les figures 2, 3 et 4, les résultats de partage correspondant aux milieux suivants : acide chlorhydrique, molybdate d'ammonium et oxychlorures de molybdène.

Les courbes de la figure 2, relatives à l'adsorption de Mo^{VI} par la résine anionique « Dowex » 1×8 montrent le changement très net du partage de cet élément dû à l'action de H_2O_2 et de sels de Mo^{VI} ajoutés aux solutions chlorhydriques. Ainsi, dans le milieu molybdate d'ammonium exempt de H_2O_2, l'adsorption de Mo^{VI} (courbe 3) décroît progressivement et devient faible à concentration élevée en HCl. On sait que dans de tels

milieux, divers chlorocomplexes anioniques du molybdènes tels que MoO_2Cl_2, $(MoO_2Cl_3)^-$, $(MoO_2Cl_4)^{2-}$ se forment, lorsque l'acidité augmente ([4a]). La décroissance de l'adsorption du molybdène par la résine « Dowex » 1 s'interprète alors par le même mécanisme que celui de l'adsorption de mercure, zinc et cadmium en milieu (HCl [3]). En présence d'eau oxygénée (courbes 1 et 2), l'exaltation de l'adsorption de Mo^{VI} vers les acidités élevées serait due à la formation de complexes peroxydés plus stables $(Mo_2O_{10}Cl_2)^{2-}$ et $(MoO_3Cl_4)^{2-}$ identifiés par Wendling [([4a]), ([4b])].

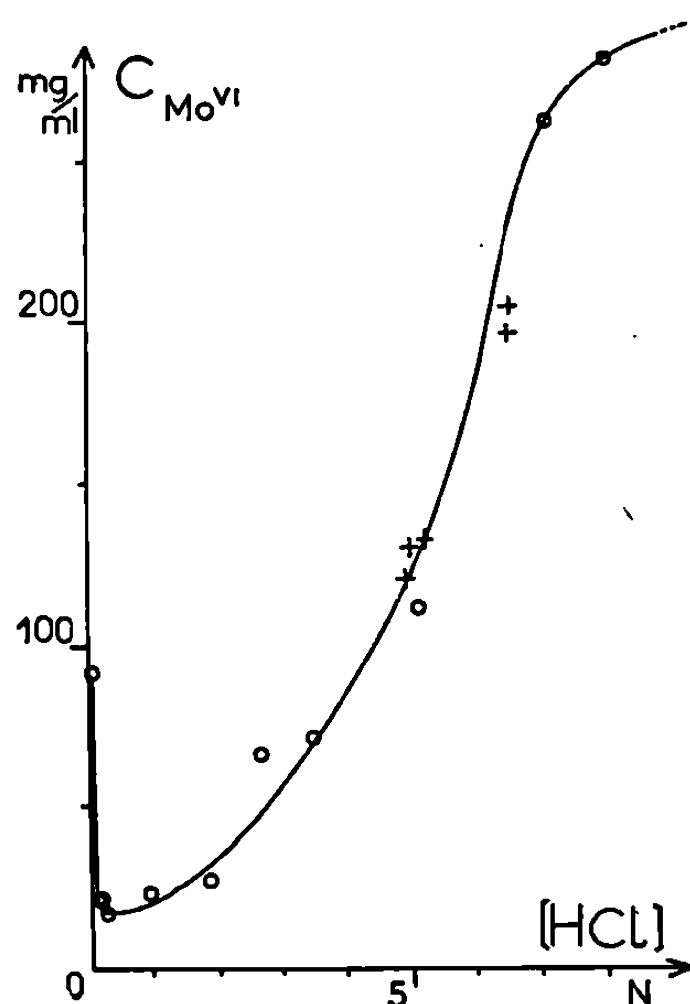


Fig. 1.

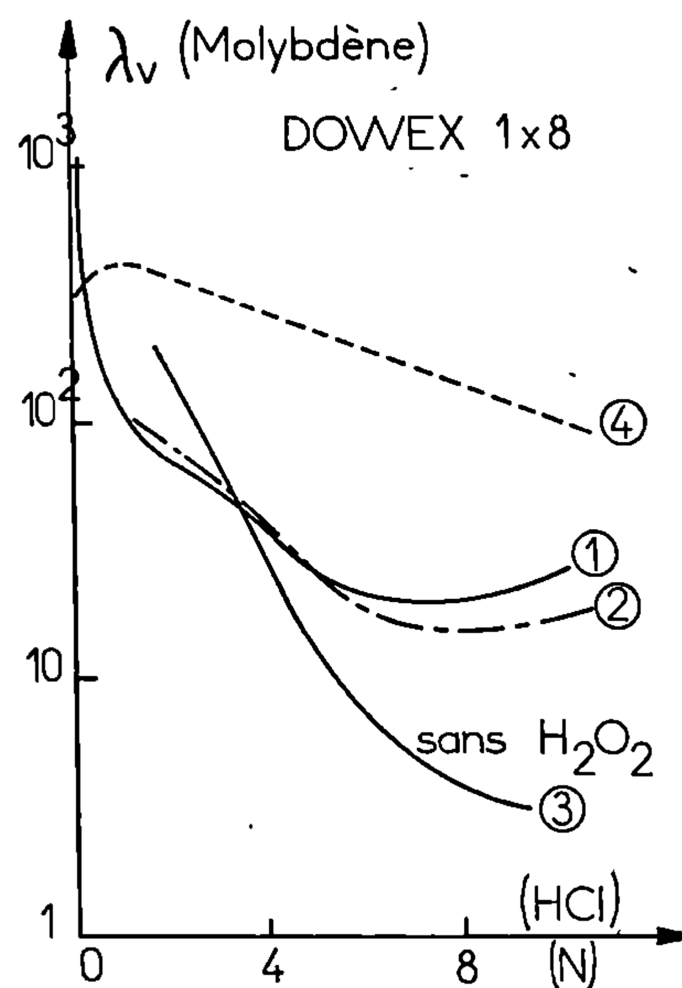


Fig. 2.

Fig. 1. — Solubilité du paramolybdate d'ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $4H_2O$ (en mg Mo^{VI}/ml).
○ Dosage par radiotraceur ^{99}Mo; + Dosage par α-benzoïnoxime.

Fig. 2. — Adsorption du molybdène sur résine « Dowex » 1×8 dans divers milieux.
Courbe 1 : molybdate d'ammonium-1 % H_2O_2;
Courbe 2 : oxychlorures de molybdène-1 % H_2O_2;
Courbe 3 : molybdate d'ammonium; Courbe 4 : HCl + H_2O_2 [d'après ([5])].

La similitude des courbes 1 et 2 relatives aux milieux molybdate d'ammonium et oxychlorures de molybdène tend à confirmer qu'en présence de H_2O_2, les espèces ioniques du molybdène correspondantes sont identiques. Enfin, la comparaison entre l'adsorption de Mo^{VI} en milieu HCl, d'une part en présence de sels de molybdène (courbes 1 et 2) et, d'autre part, en l'absence de ceux-ci (courbe 4) laisse apparaître l'effet de la concentration en ces sels sur le partage du molybdène. Nous allons voir dans quelle mesure cet effet a de l'influence sur le partage d'autres éléments.

La figure 3 nous indique le comportement de W^{VI} et de Ta^{V} en présence d'eau oxygénée vis-à-vis de la résine anionique « Dowex » 1×8 : les courbes 1, 2 et 5 obtenues en milieu molybdique sont très différentes de celles correspondant au milieu HCl exempt de molybdène (courbes 3, 4 et 6). L'écart le plus sensible se manifeste à une acidité 3 N HCl par une exaltation de l'adsorption de ces éléments en milieu molybdique, très remarquable dans le cas du tantale. Notons que lors de l'élution de W^{VI} sur des colonnes chargées de molybdène par des solutions HCl ne contenant pas d'eau oxygénée,

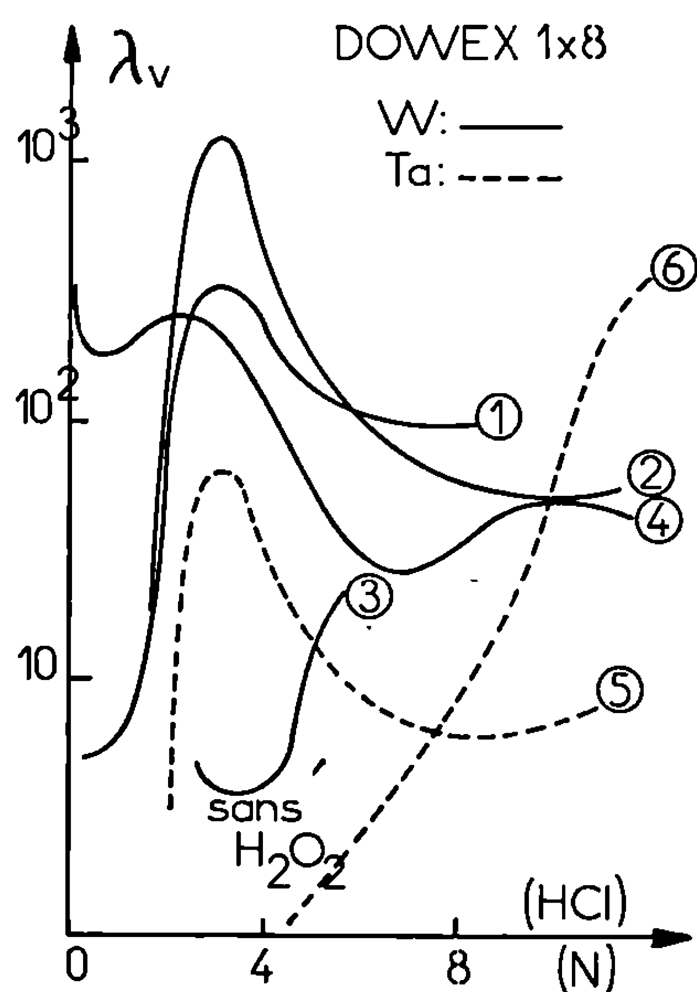


Fig. 3.

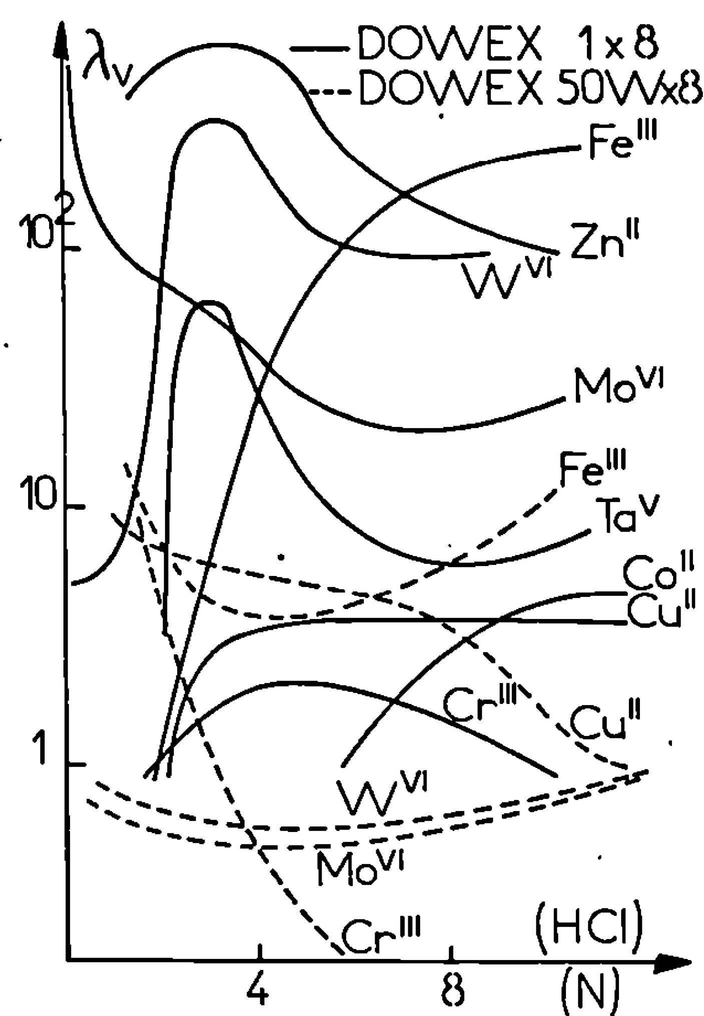


Fig. 4.

Fig. 3. — Adsorption du tungtène et du tantale sur résine « Dowex » 1×8.
Courbes 1 et 5 : molybdate d'ammonium-1 % H_2O_2;
Courbe 2 : oxychlorures de molybdène-1 % H_2O_2;
Courbe 3 : HCl [d'après (5)]; Courbes 4 et 6 : HCl et H_2O_2 [d'après (6)].

Fig. 4. — Partage de certains éléments entre les résines « Dowex » 1×8 (courbes en trait continu) ou « Dowex » 50 W×8 (courbes en trait discontinu) et les solutions de molybdate d'ammonium à 1 % H_2O_2.

$\lambda_v < 1$ sur « Dowex » 1×8 : Ni^{II}, Mn^{II},
et sur « Dowex » 50 W×8 : Ni^{II}, Co^{II}, Mn^{II}, Zn^{II}.

l'adsorption de W^{VI} devient très faible à la normalité d'acide 4 N (courbe 3) (5). L'analogie des courbes 1 et 2 relatives à W^{VI} dans les deux milieux molybdiques étudiés confirme ce que nous avions énoncé quant à la similitude des espèces molybdiques, d'une part et probablement celle des espèces tungstiques, d'autre part, existant dans ces solutions.

Si la présence de sels de molybdène et d'eau oxygénée a provoqué des variations importantes dans le partage de Mo^{VI}, W^{VI} et Ta^{V} par formation de complexes sous l'action de H_2O_2, il n'en est pas de même avec les éléments suivants : Fe^{III}, Co^{II}, Cu^{II}, Cr^{III}, Zn^{II}, Mn^{II}, Ni^{II} (*fig.* 4, courbes en trait plein). Comparée aux résultats de Kraus et Nelson [3] obtenus dans les milieux HCl, l'affinité de ces derniers éléments pour la résine anionique « Dowex » 1 n'est que peu altérée en milieu molybdique et eau oxygénée.

Nous avons également déterminé le partage de ces éléments relatifs à la résine cationique « Dowex » 50 W × 8 (*fig.* 4, courbe en traits discontinus). On observe pour le molybdène et le tungstène une adsorption nulle en présence d'eau oxygénée. En son absence, on a remarqué une certaine adsorption $[(\lambda_v)_{Mo} = 9$ à 0,3 N HCl] à faible acidité confirmant ainsi l'existence de cations molybdiques identifiés par Wendling [4a]. L'eau oxygénée intervient donc en complexant anioniquement le molybdène et probablement aussi le tungstène dans le domaine d'existence de ces espèces cationiques. D'une manière générale l'adsorption des éléments tels de Fe^{III}, Cu^{II}, Cr^{III}, ne présente pas de modifications sensibles. Dans les milieux où C_{HCl} est supérieur à 2 N les éléments tels que Mn^{II}, Ni^{II}, Co^{II}, Zn^{II} ne sont pas fixés par la résine cationique.

En conclusion, le partage des éléments tels que Cr^{III}, Mn^{II}, Fe^{III}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II} en milieu molybdique vis-à-vis des résines « Dowex » ne se différencie pas beaucoup de celui observé en milieu chlorhydrique. Par contre, celui de Mo^{VI}, W^{VI} et de Ta^{V} subit des modifications radicales dues à la formation de complexes peroxydés, modifications grâce auxquelles la séparation entre le molybdène et les autres éléments, en particulier le tungstène est rendue possible [1].

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) LORANG, VU QUANG KINH et LANGERON, *Comptes rendus*; 271, série C, 1970, p. 284.

(2) NARDIN, WACHE et VU QUANG KINH, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 66, n° 4, 1969, p. 311.

(3) K. A. KRAUSS et F. NELSON, *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, Genève, 7, 1956, p. 113.

(4) (*a*) E. WENDLING, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 427; (*b*) E. WENDLING et R. ROHMER, *Ibid.*, 1967, p. 16.

(5) M. FEDOROFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2233.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* TlF-ThF_4. Note (*) de MM. **Daniel Avignant** et **Jean-Claude Cousseins**, présentée par M. Georges Champetier.

Six composés sont obtenus dans le système TlF-ThF_4 : Tl_3ThF_7, Tl_2ThF_6, $Tl_7Th_6F_{31}$, $TlThF_5$, $TlTh_3F_{13}$ et $TlTh_6F_{25}$. Ils ont été caractérisés par analyse thermique différentielle et diffraction X. $TlThF_5$ se décompose dans l'état solide à 519° en $Tl_7Th_6F_{31}$ et $TlTh_3F_{13}$. Les autres composés donnent une réaction péritectique. $Tl_7Th_6F_{31}$ est rhomboédrique et $TlTh_6F_{25}$ hexagonal.

Le système TlF-ThF_4 n'a fait l'objet d'aucune étude jusqu'ici. Nous avons établi le diagramme des équilibres liquide-solide de ce système par analyse thermique différentielle en utilisant les courbes d'échauffement de mélanges préalablement recuits. Les expériences sont effectuées sous azote sec et les échantillons à analyser sont placés dans un creuset en platine sur lequel s'adapte un couvercle, ce qui limite le volatilisation. Dans ces conditions opératoires, nous avons pu établir la diagramme des équilibres depuis TlF jusqu'à ThF_4 pour les branches de solidus et jusqu'à une composition de 65 moles ThF_4 % pour les branches de liquidus (*fig.*). En effet, pour les concentrations plus riches en ThF_4 des pertes de poids non négligeables sont constatées.

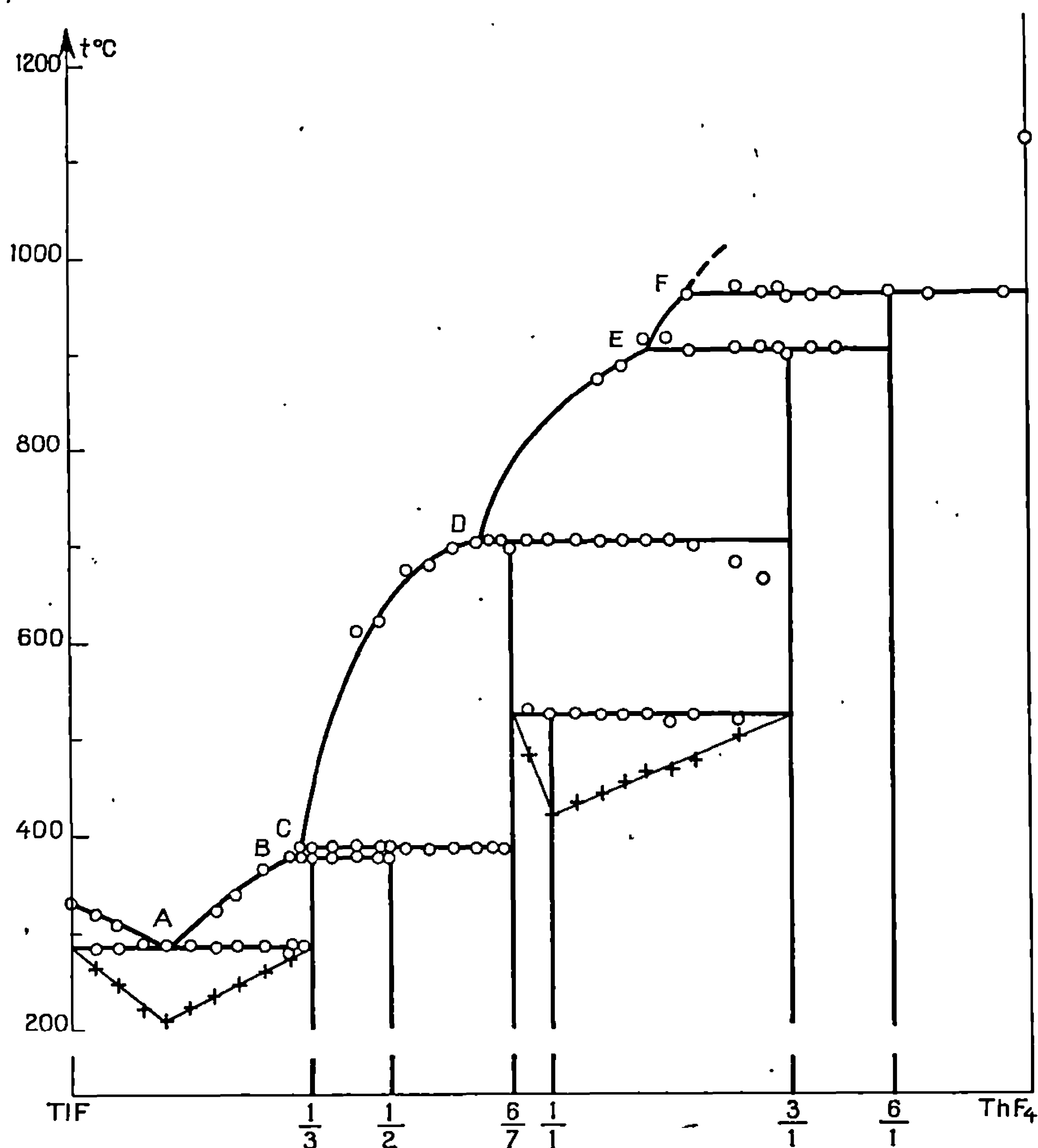
L'étude du diagramme met en évidence six composés : Tl_3ThF_7, Tl_2ThF_6, $Tl_7Th_6F_{31}$, $TlThF_5$, $TlTh_3F_{13}$ et $TlTh_6F_{25}$.

Tableau I.

Moles de ThF_4 %.	Température de fusion (°C).	
0	328	TlF
10	285	Eutectique A
23	378	Péritectique B
24	385	Péritectique C
25	378 (déc.)	Tl_3ThF_7
33,3	385 (déc.)	Tl_2ThF_6
42,5	701	Péritectique D
46,2	701 (déc.)	$Tl_7Th_6F_{31}$
50	519 (déc.)	$TlThF_5$
60,5	902	Péritectique E
65	956	Péritectique F
75	902 (déc.)	$TlTh_3F_{13}$
85,7	956 (déc.)	$TlTh_6F_{25}$
100	1115	ThF_4

$TlThF_5$ se décompose dans l'état solide à 519° en $Tl_7Th_6F_{31}$ et $TlTh_3F_{13}$. Cette réaction est endothermique. L'étude calorimétrique de l'invariant confirme la formule de $TlThF_5$. Les autres composés donnent une réaction péritectique. Les principales caractéristiques du diagramme sont rassemblées dans le tableau I.

La grande volatilité de TlF nous a conduits à prendre des précautions particulières pour la synthèse de tous ces composés. Ils sont préparés en chauffant le mélange stœchiométrique des deux fluorures. On élève la température lentement et par paliers afin d'éviter la volatilisation de



TlF, puis le mélange est maintenu à une température légèrement inférieure à celle de la décomposition.

Dans nos conditions opératoires, $TlThF_5$ est toujours accompagné de $Tl_7Th_6F_{31}$ et $TlTh_3F_{13}$ en phase faible.

$Tl_7Th_6F_{31}$ est isotype de $Na_7Zr_6F_{31}$ qui est rhomboédrique ([1]). Nous avons indexé $Tl_7Th_6F_{31}$ dans le système hexagonal avec comme paramètres :

$$a = 15{,}60 \text{ Å},$$
$$c = 10{,}84 \text{ Å}.$$

Les règles d'existence relevées sur le diagramme de poudre sont compatibles avec le groupe d'espace $R\bar{3}$ qui avait été retenu pour $Na_7Zr_6F_{31}$. La densité expérimentale, 7,26, correspond à trois motifs par maille.

$TlTh_6F_{25}$ s'indexe dans le système hexagonal avec comme paramètres :

$$a = 8,31 \text{ Å},$$
$$c = 16,86 \text{ Å}.$$

La densité expérimentale, 6,92, correspond à deux motifs par maille. Les règles d'existence sont compatibles avec le groupe d'espace P $6_3/mmc$ qui avait été retenu pour KTh_6F_{25} et KU_6F_{25} préparés antérieurement ([2])

TABLEAU II.

Tl_3ThF_7		Tl_3ThF_7		$TlTh_3F_{13}$		$TlTh_3F_{13}$	
d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.	d(Å).	I.
4,91....	6	2,385...	44	5,67....	20	2,456...	10
3,88....	5	2,256...	6	4,64....	45	2,390...	5
3,80....	7	2,232...	1	4,33....	22	2,325...	4
3,55....	12	2,178...	1	3,83....	44	2,306...	9
3,42....	89	2,142...	30	3,75....	64	2,302...	7
3,21....	93	2,128...	40	3,60....	100	2,295...	18
3,16....	100	2,070...	11	3,43....	86	2,291...	14
2,972...	9	1,967...	6	3,40....	44	2,205...	11
2,904...	11	1,939...	70	3,32....	64	2,156...	6
2,704...	6	1,914...	53	3,16....	40	2,136...	20
2,685...	5	1,877...	21	2,970...	38	2,088...	9
2,621...	10	1,862...	25	2,761...	15	2,080...	24
2,563...	8	1,819...	15	2,688...	26	2,065...	44
2,453...	25			2,627...	6		

L'étude cristallographique de Tl_2ThF_6 est actuellement en cours. Les spectres de diffraction X de Tl_3ThF_7 et $TlTh_3F_{13}$ sont donnés dans le tableau II.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

([1]) J. H. Burns, R. D. Ellison et H. A. Lévy, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 230.
([2]) W. H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Sec.*, 70, 1948, p. 2147.

*(Service de Chimie minérale,
17 ter, rue Paul-Collomp, 63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des systèmes* Co-S *et* Ni-S *en fonction de la température, de la pression de soufre et de la composition chimique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Delmaire, Henri Le Brusq** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

Les domaines de stabilité des différents sulfures des systèmes Co-S et Ni-S sont déterminés en fonction des trois facteurs d'équilibre.

L'application de techniques précédemment mises au point [1] aux systèmes Co-S et Ni-S permet de définir avec précision les domaines de stabilité des différentes phases et, en particulier, de modifier certains résultats antérieurs [2].

Les systèmes Co-S et Ni-S ont été étudiés principalement par T. Rosenquist [2]. La méthode utilisée par cet auteur est bien adaptée à la détermination des changements de phase mais manque de précision pour la détermination des variations de la composition chimique X d'une phase à l'intérieur de son domaine de stabilité.

Nous avons repris cette étude de 600 à 1000°C, afin de définir les domaines de composition des différentes phases, ainsi que les lois de variation isotherme de la composition chimique avec la pression de soufre comprise entre $10^{-0,90}$ à 1000°C et 10^{-11} atm à 600°C.

Les résultats expérimentaux permettent d'établir les trois diagrammes (composition-pression de soufre), (température-pression de soufre) et (composition-température) résumés ici par des diagrammes dans l'espace : température, pression de soufre, composition et un tableau précisant les résultats aux deux températures les plus significatives : 850°C pour le système Co-S et 700°C pour le système Ni-S.

Tableau.

850°C.	$Co_{1-x}S$.			Co_4S_3.	
	Côté riche en métal.	$P_{S_2} = 10^{-1}$ atm.	Co_9S_8 (*).	Côté riche en métal.	Côté $Co_{1-x}S$.
T. Rosenquist.....	$Co_{0,99}S$	$Co_{0,03}S$	–	$Co_{4,30}S_3$	$Co_{3,70}S_3$
Notre étude.......	$Co_{0,905}S$	$Co_{0,911}S$	–	$Co_{3,99}S_3$	$Co_{3,74}S_3$

(*) Stœchiométrique dans son domaine, $t \leq 840$°C.

700°C.	$Ni_{1-x}S$.		Ni_3S_2.	
	Côté riche en métal.	$P_{S_2} = 10^{-2}$ atm.	Côté riche en métal.	Côté $Ni_{1-x}S$.
T. Rosenquist...........	$Ni_{1,01}S$	$Ni_{0,95}S$	$Ni_{3,30}S_2$	$Ni_{2,53}S_2$
Notre étude.............	$Ni_{0,097}S$	$Ni_{0,955}S$	$Ni_{3,36}S_2$	$Ni_{2,53}S_2$

Nos expériences permettent également de définir toutes les caractéristiques thermodynamiques, relatives aux équilibres entre les différentes phases.

SYSTÈME COBALT-SOUFRE. — La figure 1 représente, en fonction des trois paramètres, les domaines de stabilité des différents sulfures du système Co-S rencontrés dans notre domaine expérimental.

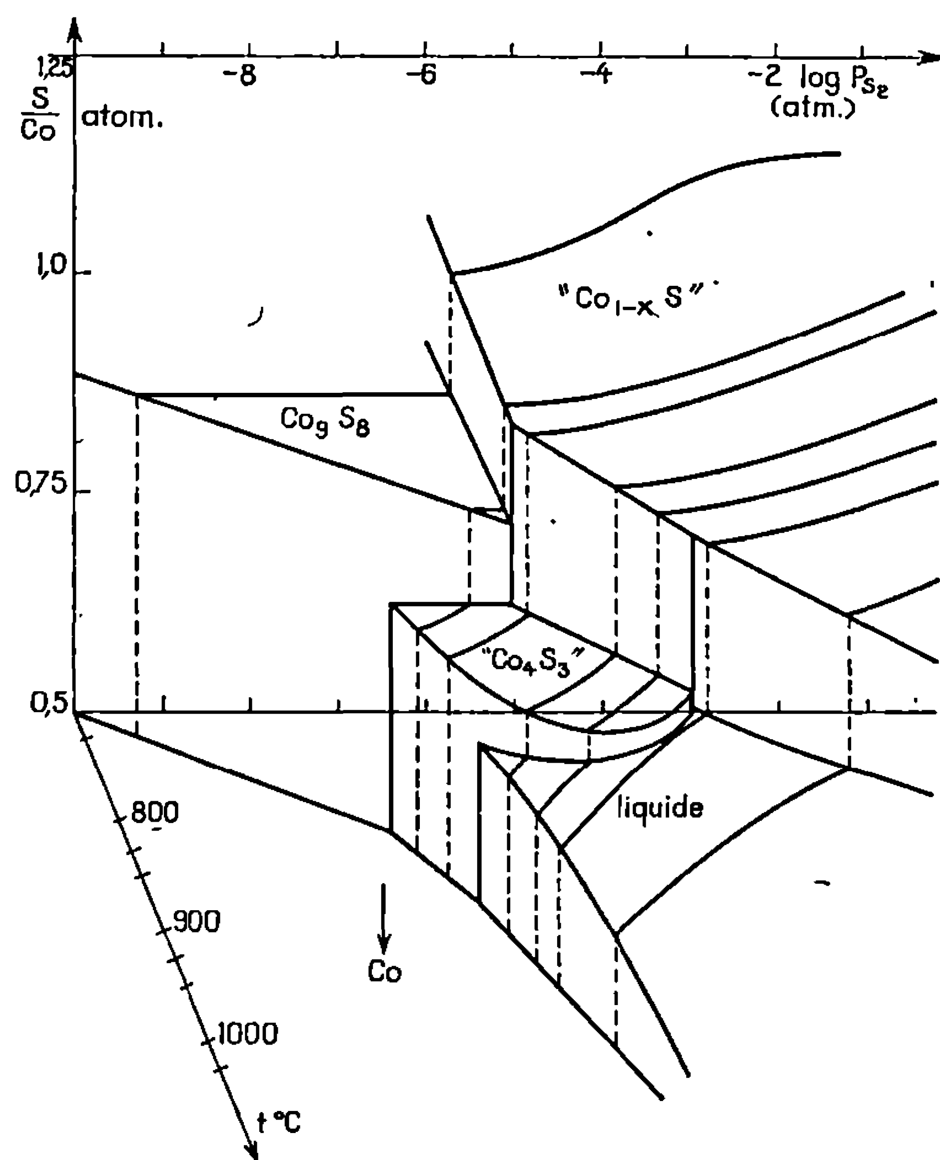


Fig. 1. — Système Co-S dans l'espace température-pression de soufre-composition chimique.

L'existence des différents sulfures reconnus antérieurement [(2), (3)] est confirmée :

La phase « $Co_{1-x}S$ » présente un écart à la stœchiométrie x qui varie comme la puissance 1/4 de la pression de soufre à température constante, de façon comparable à l'oxyde cobalteux $Co_{1-x}O$ (4); tandis que la phase Co_9S_8 stable au-dessous de 840°C est stœchiométrique.

Le domaine de composition de la phase « Co_4S_3 » est assez différent de celui établi par T. Rosenquist du côté riche en métal. Cette phase, stable de 790 à 940°C, ne dépasse pas la composition stœchiométrique qui est pratiquement atteinte de 850 à 900°C.

SYSTÈME NICKEL-SOUFRE. — Ce système (*fig.* 2) est relativement plus simple aux températures étudiées. Il comprend deux phases solides :

— la phase « $Ni_{1-x}S$ » est analogue à la phase « $Co_{1-x}S$ » mais présente cependant un écart à la stœchiométrie plus faible;

— la phase « Ni_3S_2 » dont le grand domaine de composition est confirmé (à 700°C, les variations du rapport S/Ni atomique s'étendent de 0,595 à 0,790).

Les systèmes Co-S et Ni-S comportent respectivement au-dessus de 870 et 635°C une phase liquide dont la composition varie de part et d'autre des compositions eutectiques Co_3S_2 et Ni_2S.

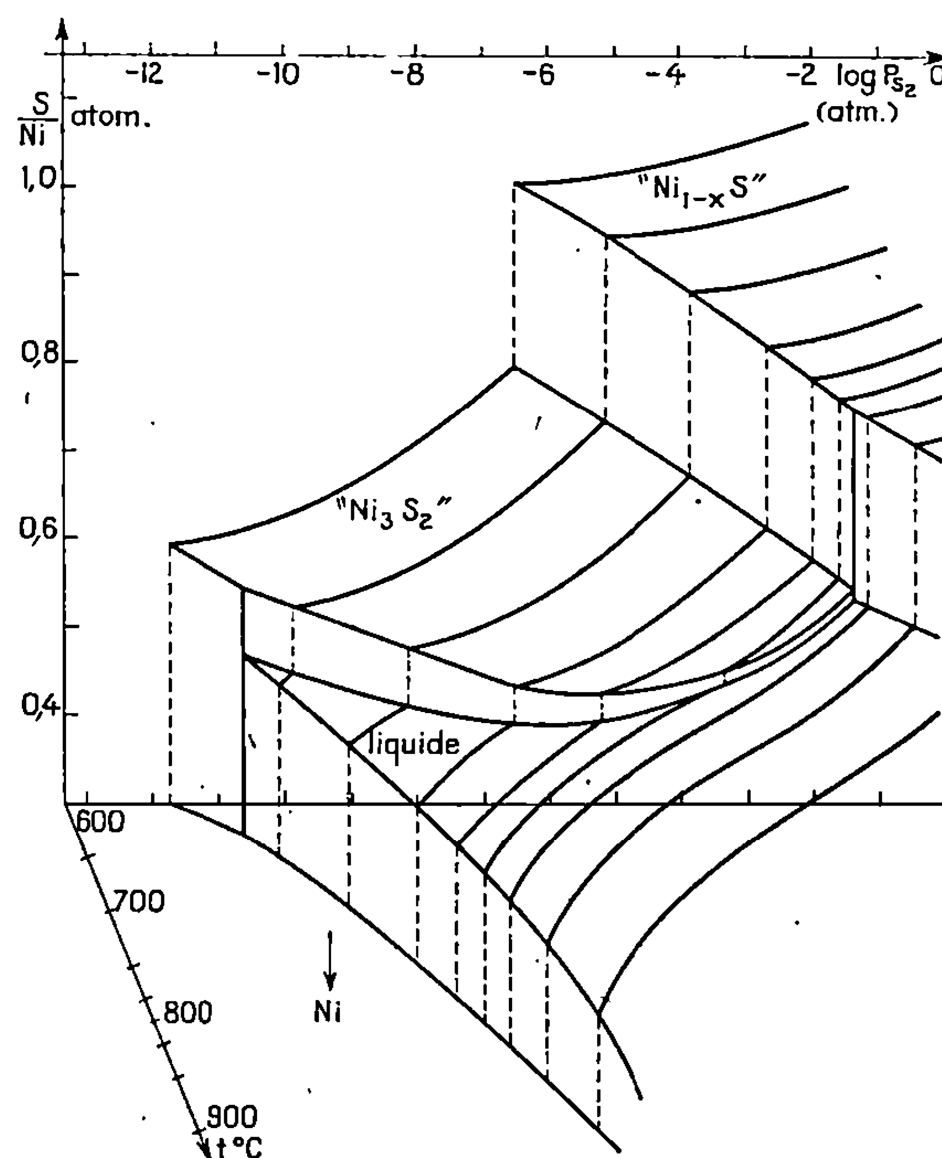


Fig. 2. — Système Ni-S dans l'espace température-pression de soufre-composition chimique.

La réalisation et la mesure des pressions de soufre appliquées à la thermogravimétrie isotherme constituent donc une technique très précise d'étude des systèmes métal-soufre.

Les résultats obtenus seront comparés aux variations des propriétés électriques et à l'analyse radiocristallographique isotherme sous pression de soufre contrôlée dans une prochaine Note.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) H. Le Brusq, J. P. Delmaire, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1757.

(2) T. Rosenquist, *J. Iron Steel Inst.*, 176, 1954, p. 37.

(3) M. Laffitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1211-1233.

(4) B. Fisher et D. S. Tannhauser, *J. Chem. Phys.*, 44, n° 4, 1966, p. 1663-1672.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences,
33, *rue Saint-Leu,*
80-*Amiens, Somme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés physiques du métavanadate de sodium* $NaVO_3$ *fondu : Masse volumique, tension de vapeur et conductibilité électrique.* Note (*) de MM. JACQUES DUBOIS, JACQUES RICHARD et JACQUES MILLET, présentée par M. Georges Champetier.

Les mélanges complexes de sulfates et de vanadates de sodium provenant des impuretés de fuel oil peuvent conduire à des corrosions à haute température de certaines parties des générateurs de vapeur. Les résultats concernant la masse volumique, la tension de vapeur et la conductibilité électrique du métavanadate de sodium fondu sont reportés et traduits sous forme de courbes valables entre 630 et 1000°C.

La présence de mélanges complexes de sulfates et de vanadates alcalins provenant des impuretés du combustible dans les dépôts corrosifs rencontrés sur les parties à haute température des chaudières alimentées au fuel oil ([1]), nous a conduits à étudier les propriétés électrochimiques du métavanadate de sodium $NaVO_3$ fondu; ce composé qui résulte effectivement de la condensation de produits de réactions d'oxydation impliquant le soufre, le sodium et le vanadium, au sein des gaz de combustion ([2]), a été par ailleurs mis en évidence dans de tels dépôts ([3]). Une étude bibliographique des sels de sodium ayant traduit le manque de données concernant le métavanadate de sodium $NaVO_3$ à l'état fondu, il a été procédé à la détermination des propriétés physiques essentielles de ce composé : masse volumique, tension de vapeur et conductibilité électrique.

1. OBTENTION DU MÉTAVANADATE DE SODIUM ANHYDRE. — Du fait de la non-disponibilité de métavanadate de sodium anhydre, le produit de départ a été l'hydrate $NaVO_3, 4H_2O$ (« Merck »), dont la déshydratation étudiée par méthodes statiques et thermogravimétriques sous courant d'argon ou d'oxygène sec, est effectuée par maintien du sel hydraté à 250-300°C pendant une dizaine d'heures sous courant d'argon sec.

2. MASSE VOLUMIQUE DE $NaVO_3$ FONDU. — La masse volumique du métavanadate de sodium anhydre fondu a été déterminée par une méthode volumétrique consistant à mesurer le volume d'une masse connue de sel liquide, maintenue à température constante dans un four électrique à enroulement de carbure de silicium thermorégulé.

Le sel est placé dans un creuset d'alumine rectifié contenu dans un réacteur de porcelaine Pythagoras. Les cotes correspondant à la surface libre du bain fondu et au fond du creuset sont mesurées au moyen d'un palpeur constitué d'une tige d'acier inoxydable terminée par une aiguille, et mû par rotation d'une vis à friction; le contact du palpeur avec la surface libre du bain est détecté par passage d'un courant électrique. La tempé-

rature au niveau du creuset est mesurée par un thermocouple platine-platine rhodié 10 % avec soudure froide maintenue à 0°C. La masse volumique ρ à T°C est le rapport de la masse de sel au volume occupé par celui-ci. On peut considérer la masse de sel fondu constante du fait de sa grande stabilité chimique et de sa très faible tension de vapeur.

Les résultats de mesures conduites entre 700 et 1000°C ont été reportés sur la courbe de la figure 1 où figure en abscisse la température. On peut

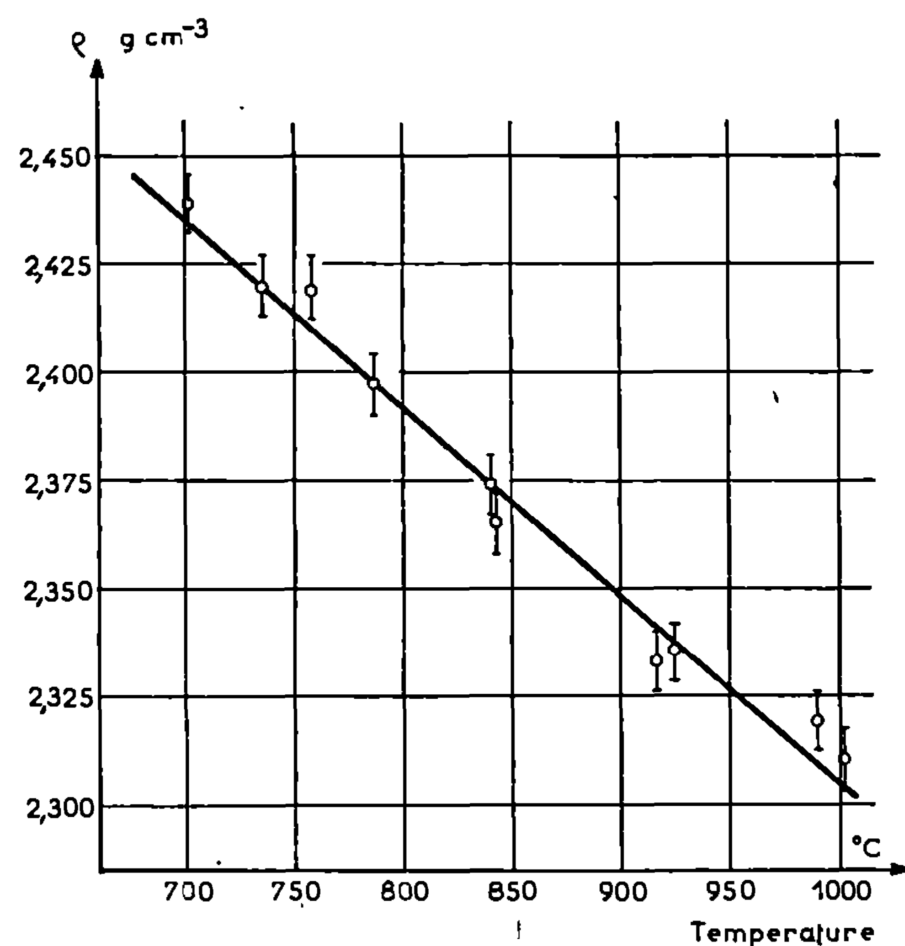


Fig. 1. — Masse volumique du métavanadate de sodium fondu.

en déduire la loi de variation linéaire

$$\rho_{(g.cm^{-3})} = 2,864 - 0,44.10^{-3}\,T_{(°K)}.$$

3. Tension de vapeur de $NaVO_3$ fondu. — La tension de vapeur de $NaVO_3$ fondu a été déterminée par la méthode du transport gazeux ou transpiration, qui consiste à saturer un gaz inerte circulant à débit connu par la vapeur du composé A à étudier à pression totale constante (généralement la pression atmosphérique). La tension de vapeur mesurée par la perte de masse du sel A égale à la pression partielle de A dans le mélange gazeux. La saturation implique l'utilisation de faibles débits gazeux, ce qui conduit à des durées d'expérience de plusieurs heures. Le dispositif expérimental utilisé a été décrit précédemment [(4), (5)].

Les résultats des mesures ont été rassemblés sur la figure 2 qui traduit les variations de la tension de vapeur avec la température sous la forme d'un diagramme semi-logarithmique $\log P = f(1/T)$.

On peut constater la très grande stabilité du métavanadate de sodium à l'état fondu puisque sa tension de vapeur n'atteint 10^{-4} atm que vers 1150°C, soit plus de 500°C au-dessus de son point de fusion.

On peut déduire de la figure 2 une loi approchée de variation valable entre 980 et 1200°C sous la forme

$$\log_{10} P_{atm} = 4,141 - \frac{1,163.10^4}{T_{°K}}.$$

La valeur de l'enthalpie de vaporisation de $NaVO_3$ correspondante est voisine de 53 kcal.mole^{-1}.

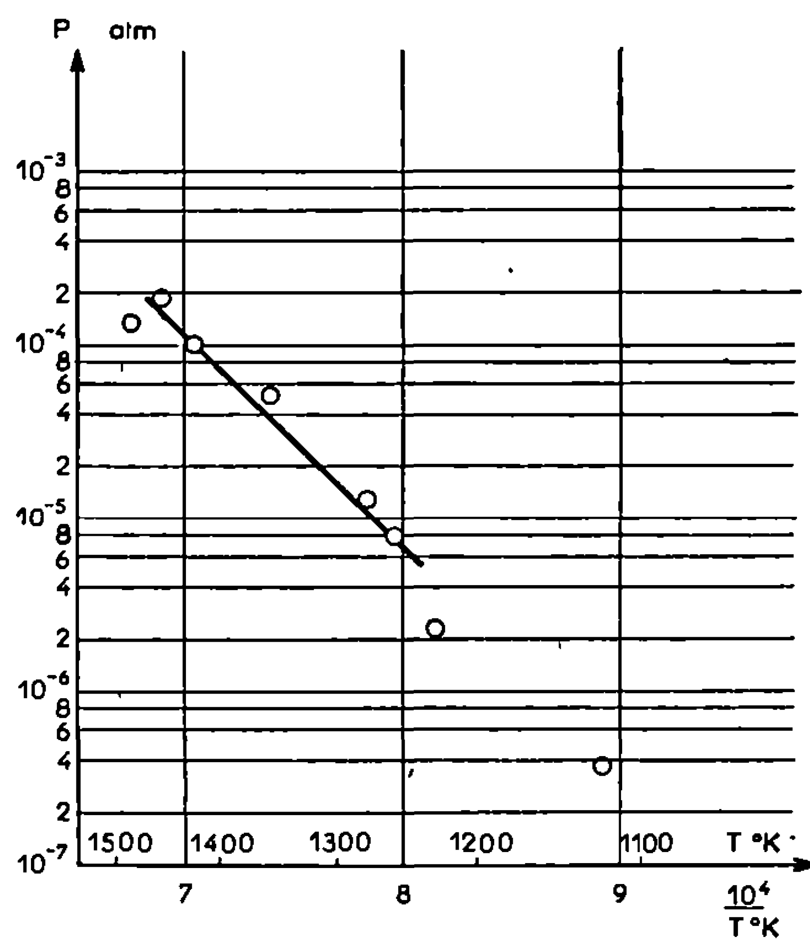


Fig. 2. — Tension de vapeur du métavanadate de sodium fondu.

4. Conductibilité électrique. — La conductibilité électrique de $NaVO_3$ fondu a été déterminée entre 650 et 1020°C à l'aide de cellules de mesure spécialement réalisées, couplées à un pont de mesure de résistance « Philips » fonctionnant en courant alternatif. La cellule de conductivité comporte deux électrodes planes de platine sensiblement parallèles assemblées et cimentées dans des blocs d'alumine maintenus rigides par des entretoises. Deux cellules ont été utilisées pour les mesures : elles ont été étalonnées au moyen d'un sel fondu de conductibilité connue, à savoir le sulfate de potassium au voisinage de 1100°C [6].

Les variations de la conductivité mesurée avec la température ont été exploitées sous forme du diagramme représenté sur la figure 3.

On peut en déduire la loi de variation de χ selon les deux équations suivantes :

$$\log_{10} \chi_{(\Omega^{-1}.cm^{-1})} = 1,0333 - \frac{0,8333.10^3}{T_{°K}}$$

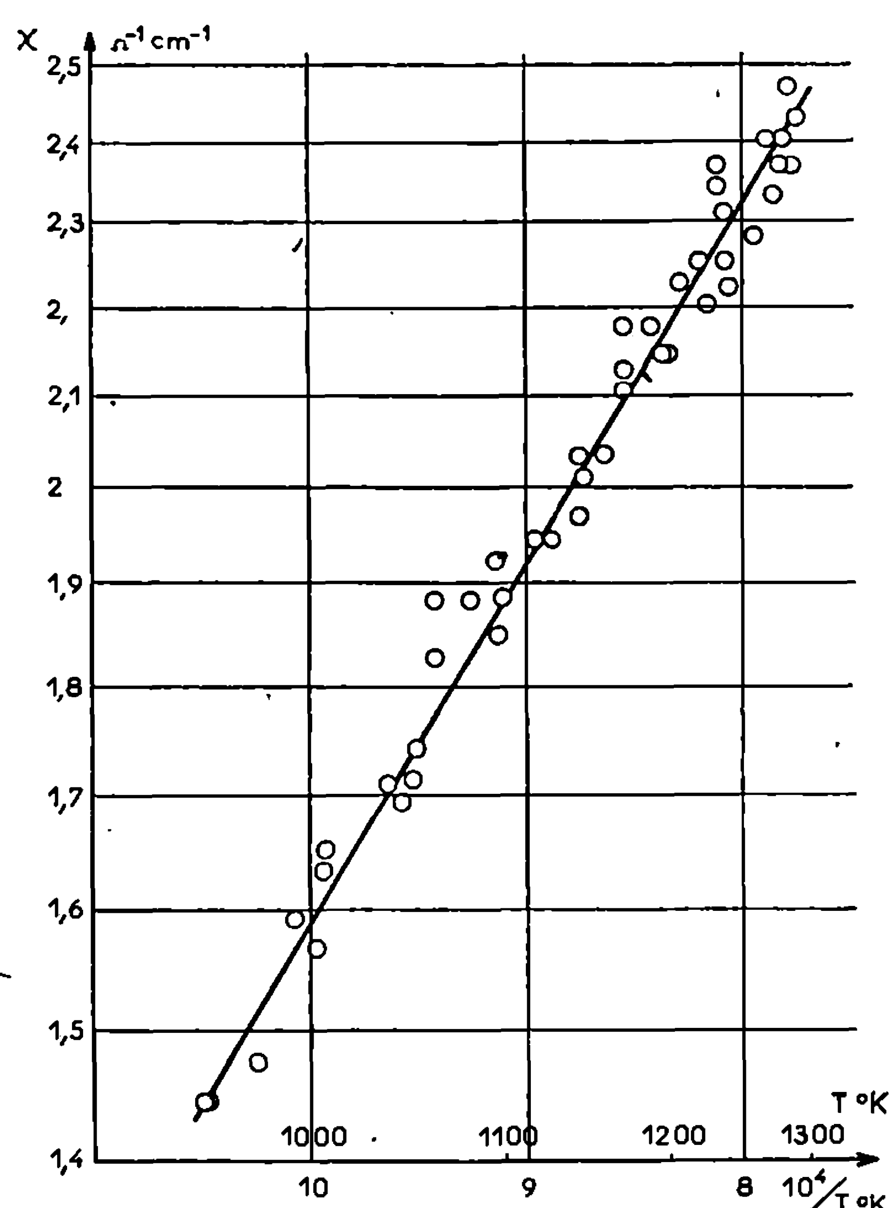


Fig. 3. — Conductivité électrique du métavanadate de sodium fondu.

ou :

$\chi_{(\Omega^{-1}.cm^{-1})} = 10,797 \exp(-3,81/RT)$ avec R en kcal.mole^{-1}.°K^{-1}.

La conductivité du métavanadate de sodium de l'ordre de 2,14 Ω^{1-}.cm^{-1} à 900°C, est du même ordre de grandeur que celle de sels de sodium très ionisés à l'état fondu.

(*) Séance du 16 novembre 1970.

(1) R. Barde et M. Jacquin, *Bulletin des Études et Recherches*, E. D. F. (sous presse).

(2) W. D. Halstead, Communication privée.

(3) Communication à la Réunion de la Commission mixte franco-soviétique de Coopération scientifique technique et économique, Léningrad, novembre 1970.

(4) J. Dubois et J. Millet, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 852.

(5) J. Dubois, R. Barde et A. Heuzé, *Electricity from MHD*, V, p. 3289-3304, Symposium MHD, Varsovie, 1968 (publication I. A. E. A., Vienne, 1968).

(6) K. Arndt, *Z. Elektrochem.*, 12, 1906, p. 340.

(*Électricité de France,*
Direction des Études et Recherches,
17, avenue de la Libération,
92-Clamart,
Hauts-de-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les systèmes* SiS_2-MS (M = Ba, Sr). Note (*) de MM. **René Dumail**, **Michel Ribes** et **Étienne Philippot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les thiosilicates alcalino-terreux suivants ont été isolés : Ba_2SiS_4, $BaSi_2S_5$, Sr_2SiS_4; et leur étude thermochimique effectuée.
Une étude structurale menée par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge et Raman, permet une comparaison entre orthothiogermanates et orthothiosilicates de baryum et de strontium.

Cette étude s'insère dans un travail développé au laboratoire sur les combinaisons sulfurées ternaires formées entre les disulfures de germanium ou de silicium et les monosulfures alcalino-terreux. Les résultats relatifs à l'étude des systèmes disulfure de germanium-monosulfure alcalino-terreux, ont déjà été publiés [(1) à (5)]. Les seules données trouvées dans la littérature sur le système disulfure de silicium, monosulfure alcalino-terreux concernent les thiosilicates de calcium [(6), (7)].

Les conditions d'obtention des monosulfures de baryum et de strontium ont été précisées ailleurs (3). Le disulfure de silicium est préparé à partir des éléments Si et S en ampoule de silice scellée sous vide, maintenue à 900°C pendant 48 h. Les réactions entre sulfures sont conduites dans les mêmes conditions pour différentes valeurs du rapport molaire $n = MS/SiS_2$.

A. Système SiS_2-BaS. — Dans l'étude de ce système, nous avons pu isoler deux phases, pour les valeurs du rapport n égales à 2 et 1/2, auxquelles on peut attribuer les formules Ba_2SiS_4 et $BaSi_2S_5$. Les conditions de réactions sont : 800°C (48 h).

Les études du comportement thermique de ces deux phases, sous vide, sous courant d'oxygène sec et sous courant de vapeur d'eau, sont conduites par analyse thermogravimétrique. L'interprétation des résultats est faite en fonction de la variation pondérale et des données de l'analyse radiocristallographique et infrarouge.

Nous pouvons envisager les processus réactionnels suivants :

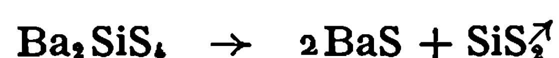
— *Sous vide :*


$$Ba_2SiS_4 \rightarrow 2BaS + SiS_2\nearrow \quad (900°C),$$


$$BaSi_2S_5 \rightarrow BaS + 2SiS_2\nearrow \quad (750°C).$$

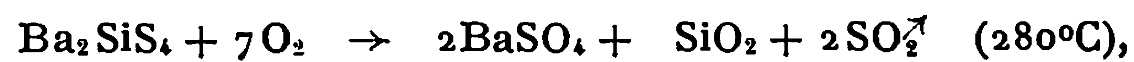
Dans ce dernier cas, comme pour le composé correspondant du germanium (1), nous pouvons mettre en évidence, au cours de la dégradation, une étape intermédiaire conformément à :


$$2BaSi_2S_5 \rightarrow Ba_2SiS_4 + 3SiS_2\nearrow$$


$$Ba_2SiS_4 \rightarrow 2BaS + SiS_2\nearrow$$

Il est à noter que le disulfure de silicium formé sublime.

— *Sous oxygène :*


$$Ba_2SiS_4 + 7O_2 \rightarrow 2BaSO_4 + SiO_2 + 2SO_2\nearrow \quad (280^\circ C),$$

$$BaSi_2S_5 + 8O_2 \rightarrow BaSO_4 + 2SiO_2 + 4SO_2\nearrow \quad (280^\circ C).$$

— *Sous courant de vapeur d'eau :*


$$Ba_2SiS_4 + 4H_2O(v) \rightarrow Ba_2SiO_4 + 4H_2S\nearrow \quad (280^\circ C),$$

$$BaSi_2S_5 + 5H_2O(v) \rightarrow BaSi_2O_5 + 5H_2S\nearrow \quad (120^\circ C).$$

Nous avons noté entre parenthèses les températures de début de réaction.

B. SYSTÈME SiS_2-SrS. — Dans ce cas, nous n'avons pu isoler qu'une seule phase pour la valeur 2 du rapport *n*, à laquelle nous attribuons la formule Sr_2SiS_4. Nous opérons à 1000°C pendant 72 h. Contrairement aux composés du baryum (Ba_2SiS_4 et $BaSi_2S_5$) insensibles à l'humidité atmosphérique, Sr_2SiS_4 est très hygroscopique.

C. ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES ORTHOTHIOSILICATES DE BARYUM ET DE STRONTIUM. — Comme nous le verrons par la suite, les spectres infrarouges sont caractéristiques des groupements SiS_4 individualisés pour lesquels nous pourrons préciser les attributions des vibrations caractéristiques. Nous pouvons donc parler d'orthothiosilicates.

TABLEAU I.

Système.	Groupe espace.	*a* (Å).	*b* (Å).	*c* (Å).	β (d°).	ρ_x^{20}.	ρ_m^{20}.	Z.
			Composé : Ba_2GeS_4.					
Ortho...	P *nma*	8,959 (5)	6,885 (5)	12,218 (4)	–	4,19	4,15	4
			Composé : Ba_2SiS_4.					
Ortho...	P *nma*	8,923 (5)	6,787 (4)	12,026 (4)	–	3,93	3,88	4
			Composé : Sr_2GeS_4.					
Mono...	P $2_1/m$	8,231 (4)	6,729 (3)	6,672 (4)	108,22 (3)	3,56	3,51	2
			Composé : Sr_2SiS_4.					
Mono...	P $2_1/m$	8,248 (4)	6,640 (4)	6,556 (4)	108,36 (6)	3,23	3,18	2

Dans une Note précédente ([2]), nous avons indiqué les constantes cristallographiques relatives à Ba_2SiS_4. L'étroite ressemblance entre les spectres de diffraction de Sr_2GeS_4 et Sr_2SiS_4 permet l'indexation des raies du diagramme de ce dernier. Une méthode automatique d'affinement des paramètres ([8]) permet enfin d'obtenir avec une excellente précision les paramètres de la maille.

Dans le tableau I, nous avons rassemblé les données radiocristallographiques relatives à ces orthothiosilicates ainsi que celles des orthothiogermanates correspondants. Comme on peut le constater ces phases apparaissent isotypes entre elles, deux à deux. Nous avons noté, entre parenthèses, l'écart type.

Le tableau II regroupe les distances interréticulaires expérimentales et calculées, les intensités relatives et l'indexation des différents plans de diffraction pour Sr_2SiS_4.

TABLEAU II.

Sr_2SiS_4.

$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	$h\ k\ l.$	$\frac{I}{I_0}$.	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$	$h\ k\ l.$	$\frac{I}{I_0}$.
5,0633...	5,0638	1 1 0	10	2,1299...	2,1304 2,1298	2 0 2 1 3 0	10
4,5437...	4,5403	0 1 1	20	2,0859...	2,0853	0 3 1	5
4,2628...	4,2607	1 0 1	<5	2,0624...	2,0620	$\bar{4}$ 0 1	30
3,9160...	3,9153	$\bar{2}$ 0 1	5	2,0281...	2,0294 2,0285	$\bar{2}$ 1 3 2 1 2	15
3,3731...	3,3726 3,3718	$\bar{2}$ 1 1 2 1 0	25	1,9786...	1,9797	0 1 3	15
3,3188...	3,3200	0 2 0	40	1,9270...	1,9288 1,9268	$\bar{2}$ 3 1 2 3 0	10
3,1120...	3,1111	0 0 2	<5	1,8775...	1,8777 1,8772	$\bar{4}$ 1 2 4 1 0	15
3,0536...	3,0565	1 2 0	<5	1,8246...	1,8236	$\bar{1}$ 2 3	<5
2,9246...	2,9254 2,9238	$\bar{2}$ 0 2 2 0 1	100	1,7646...	1,7651	$\bar{2}$ 3 2	20
2,6757...	2,6759	2 1 1	75	1,7516...	1,7517	$\bar{4}$ 2 1	15
2,6091...	2,6093	3 0 0	<5	1,7170...	1,7183	4 0 1	<5
2,5320...	2,5318	2 2 0	85	1,6868...	1,6879 1,6863	3 3 0 $\bar{4}$ 2 2	10
2,4287...	2,4286	3 1 0	5	1,6603...	1,6600	0 4 0	15
2,4074...	2,4072	$\bar{3}$ 0 2	5	1,5842...	1,5850	2 1 3	10
2,2094...	2,2701	0 2 2	30	1,5798...	1,5801	$\bar{1}$ 1 4	10
2,1953...	2,1949 2,1942	$\bar{2}$ 2 2 2 2 1	5				

D. ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE ET RAMAN. — Le spectre infrarouge de ces composés est étudié dans la région 4 000-200 cm^{-1}. Les échantillons sont préparés, soit par suspension dans le nujol, soit par dispersion dans le bromure de césium. Les spectres Raman sont obtenus en utilisant un faisceau laser He-Ne. Ces spectres sont caractéristiques

TABLEAU III.

Composés.	ν_3.	ν_1.	ν_2.	ν_4.
Ba_2SiS_4...........	540	420	165	266–246
Sr_2SiS_4...............	550–530	408	?	296–270–230

d'un groupement tétraédrique SiS_4 individualisé. Dans le tableau III, nous indiquons pour les deux orthothiosilicates, les fréquences observées (en cm^{-1}) et les différentes attributions proposées.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) M. Maurin et M. Ribes, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1461.
(2) M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 710.
(3) M. Ribes, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 695.
(4) M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 716.
(5) M. Ribes et M. Maurin, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 75.
(6) A. Weiss et G. Rocktaschel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 307, 1960, p. 1.
(7) G. Rocktaschel, W. Ritter et A. Weiss, *Z. Naturf.*, 19 *b*, 1964, p. 958.
(8) A. Norbert et M. Maurin, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 687.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un moyen nouveau d'obtention de sulfures lanthanidiques et de leurs solutions solides.* Note (*) de MM. **Guy Sallavuard** et **René A. Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

La sulfuration par H_2S ou les mélanges $H_2S + H_2$ d'oxycarbonates amorphes provenant de la pyrolyse de citrates permet d'obtenir, suivant les conditions, les sulfures simples Ln_2S_4, Ln_2S_3 (α et γ) ainsi que les solutions solides de ces sulfures.

Parmi les diverses méthodes d'obtention des sulfures de lanthanides, laborieuses dans leur ensemble, la sulfuration de l'oxyde ou du métal par le sulfure d'hydrogène H_2S conduit généralement au sesquisulfure Ln_2S_3 à partir duquel peuvent être préparés les autres sulfures. La faible réactivité du sesquioxyde Ln_2O_3 impose des températures supérieure à 1200°C pour une sulfuration complète. Ce sont des températures du même ordre qu'il faut mettre en œuvre pendant de longues durées pour obtenir les solutions solides de sulfures comportant plusieurs lanthanides par réaction mutuelle des phases simples.

La présente Note propose une méthode de sulfuration de phases réactives permettant d'aboutir facilement, sinon à tous les sulfures lanthanidiques connus, du moins à un éventail suffisamment large de composés simples et de leurs solutions solides pour être considérée comme très générale.

Des procédés précédemment décrits de sulfuration de diverses combinaisons organiques ou minérales au moment de leur pyrolyse, avaient déjà permis d'obtenir, dans le cas des métaux de transition des sulfures simples [1] ainsi que leurs solutions solides [2]; de tels procédés ne sont cependant pas transposables au domaine des éléments lanthanidiques.

Pour ces derniers, nous avons constaté que le meilleur produit à soumettre à la sulfuration par le sulfure d'hydrogène est un *oxycarbonate amorphe* $(LnO)_2CO_3$ obtenu lui-même par pyrolyse à la température minimale (600-700°C) d'un citrate simple ou mixte préparé selon les indications de publications antérieures [3].

L'intérêt de disposer d'une phase amorphe (aux rayons X) comme produit de départ est évidemment de pouvoir réaliser une sulfuration relativement rapide et complète à des températures inférieures à 1000°C alors que les oxycarbonates cristallisés, comme nous avons pu le constater, ne réagissent pas mieux que les oxydes, c'est-à-dire pas avant 1200°C.

Sulfures simples. — Les oxycarbonates amorphes des premiers lanthanides traités par H_2S pur à température croissante (150°/h) jusqu'à 550°C (La), 560°C (Pr), 650°C (Nd), conduisent, après maintien de 2 h à ces températures, aux polysulfures respectifs Ln_2S_4 dotés déjà d'une bonne organisation cristalline.

Les oxycarbonates amorphes des éléments La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy traités par H_2S pur à température croissante jusqu'à 1000°C conduisent, après maintien de 5 h à cette température, aux sesquisulfures γLn_2S_3 de structure cubique, type Th_3P_4. Par contre, ces mêmes oxycarbonates traités par le mélange $H_2S + H_2$ à volumes égaux, jusqu'à 600°C (La, Pr, Nd), 700°C (Sm), 750°C (Gd, Dy) conduisent après maintien de 3 h à ces températures, aux sesquisulfures αLn_2S_3 de structure orthorhombique.

L'oxycarbonate amorphe d'europium traité par H_2S pur à température croissante jusqu'à 420°C, conduit après maintien de 2 h à cette température, à la poudre noire rougeâtre de sulfure cubique Eu_3S_4 (type Th_3P_4), tandis que ce même oxycarbonate traité à température croissante jusqu'à 700°C conduit au monosulfure noir EuS cubique (type NaCl). Lorsque la sulfuration de $(EuO)_2CO_3$ est effectuée à des températures comprises entre 450 et 550°C, elle conduit à un mélange des deux phases EuS et Eu_3S_4. Quelle que soit leur température d'obtention, les sulfures d'europium que nous avons observés avaient toujours une bonne organisation cristalline.

Solutions solides de sulfures simples. — Par évaporation de solutions ammoniacales contenant plusieurs citrates lanthanidiques, il est possible de préparer des citrates mixtes amorphes du type $(NH_4)_3[Ln'_x Ln''_{1-x}(C_6H_5O_7)_2]$, nH_2O [3] dont la pyrolyse conduit à des oxycarbonates mixtes amorphes $(Ln'_{1-x} Ln''_x O)_2CO_3$. Ces derniers soumis à la sulfuration dans les mêmes conditions que pour l'obtention des sulfures simples nous ont permis de préparer, soit des solutions solides de polysulfures $Ln'_{2-x}Ln''_xS_4$ (Ln', Ln'' = La, Pr, Nd), soit celles des sesquisulfures $Ln'_{2-x} Ln''_xS_3$(Ln', Ln'' = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy) sous leurs formes α ou γ.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

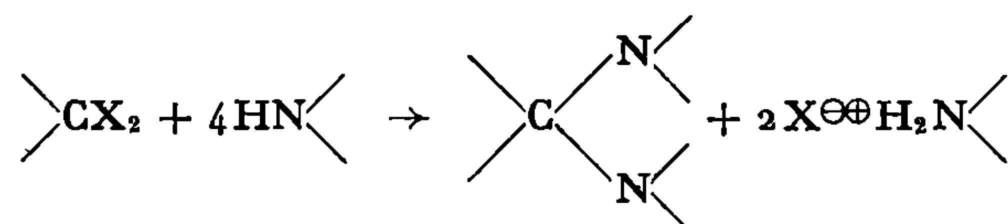
(1) E. Vallet et J. M. Pâris, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 203.
(2) E. Vallet, *Thèse de Doctorat*, Lyon, 1967.
(3) G. Szabo, *Thèse de Doctorat*, Lyon, 1969.

(Chaire de Chimie minérale
de la Faculté des Sciences de Lyon,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la morpholine sur des composés bicycliques comportant un cycle propanique gem-dihalogéné.* Note (*) de MM. **Alain Laplanche** et **Michel Kerfanto**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de la morpholine sur les dihalogéno-*n*,*n* bicyclanes [*n*-3.1.0] conduit, après rupture de la liaison commune aux deux cycles, à des N-morpholino-*n* halogéno-1 cyclènes-1.

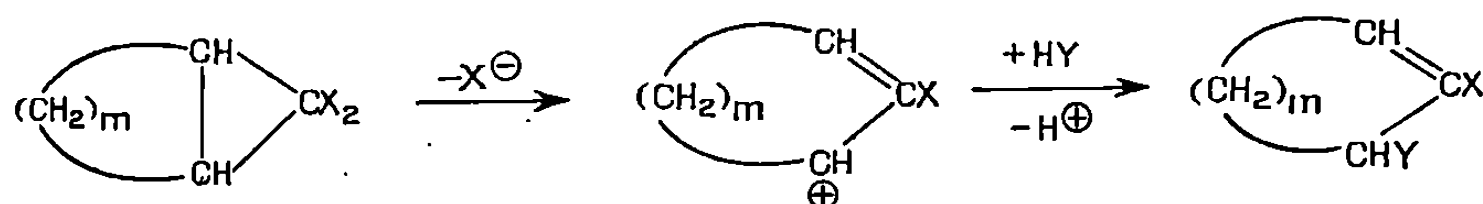
L'action d'amines secondaires sur les composés gem-dihalogénés conduit souvent, lorsque les deux halogènes sont portés par un carbone tétragonal, à des produits gem-di-(N-aminés) suivant la réaction [1] :



Les composés gem-diaminés sont hydrolysables en composés carbonylés [[1], [2]], ou peuvent être utilisés directement à la place de ceux-ci [[1], [3], [4], [5]].

En série cyclopropanique, il se produit une rupture du cycle conduisant à des oléfines monohalogénées et monoaminées [6].

Pour les composés bicycliques comportant un cyclopropane gem-dihalogéné, leur thermolyse [7] et l'action de réactifs tels que les sels d'argent [8] ont été étudiés. Dans ce dernier cas, il se produit une rupture de la liaison commune aux deux cycles, libération d'un halogénure, et solvolyse du cation intermédiaire formé :



Dans nos études systématiques de l'action d'amines secondaires sur les dérivés gem-dihalogénés, nous avons fait réagir la morpholine sur de tels composés bicycliques.

Les dihalogéno-*n*,*n* bicyclanes [*n*-3.1.0] (A) ont été préparés selon la méthode de Robinson [9], en utilisant un dihalogénocarbène obtenu par action de la soude anhydre sur un haloforme; le solvant utilisé est le diglyme. Les résultats de nos préparations sont résumés dans le tableau I.

La réaction de la morpholine sur ces bicyclanes est menée de la façon suivante : on dissout le composé dihalogéné dans un excès de morpholine anhydre désoxygénée par un barbotage d'azote de quelques minutes; on porte la solution à l'ébullition, et lorsque la réaction est terminée,

TABLEAU I.

Oléfine de départ.	Carbène réactif.	Corps obtenus (A).	Temp. ébullition (°C/mm Hg) trouvée.	littér.
$(CH_2)_m$ CH=CH	$|C X_2$	$(CH_2)_m$ CH–CH $>CX_2$		
$m = 3$	X = Cl	X = Cl	84/55	75/10
	X = Br	X = Br	55/1	–
$m = 4$	X = Cl	X = Cl	71/10	73,5/10
	X = Br	X = Br	89/6	79/0,5
$m = 5$	X = Cl	X = Cl	85/10	–
	X = Br	X = B4	105/6	–
$m = 6$	X = Cl	X = Cl	85/2	–
	X = Br	X = Br	105/1	–

on procède, après refroidissement, à une séparation par filtration du mélange hétérogène obtenu. De la phase liquide, à laquelle est joint l'éther de lavage du précipité, on élimine, à l'aide d'un évaporateur rotatif, le solvant et la morpholine en excès. L'huile résiduelle est distillée, après séchage, sous pression réduite. On obtient ainsi les cyclooléfines énumérées dans le tableau II.

Le temps nécessaire à la réaction est important, en particulier dans le cas des dérivés gem-dichlorés, beaucoup moins réactifs que les gem-dibromés [10], et qui conduisent à des rendements très faibles, étant donné la formation de divers produits de condensation non identifiés.

TABLEAU II.

Composé de départ.		Temps de réaction (h).	Composé obtenu (*) (B).	Temps ébull. (°C/mm Hg).	Rdt %.
$(CH_2)_m$ CH–CH $>CX_2$			$(CH_2)_m$ CH=CX–CHNm		
$m = 3$	X = Cl	48	X = Cl	106/1	70
	X = Br	Rapide	X = Br	130/4	98
$m = 4$	X = Cl	240	X = Cl	100/0,4	10
	X = Br	48	X = Br	105/1	80
$m = 5$	X = Cl	240	X = Cl	115/0,2	10
	X = Br	48	X = Br	135/1,5	75
$m = 6$	X = Cl	240	X = Cl	127/0,2	8
	X = Br	72	X = Br	145/0,5	70

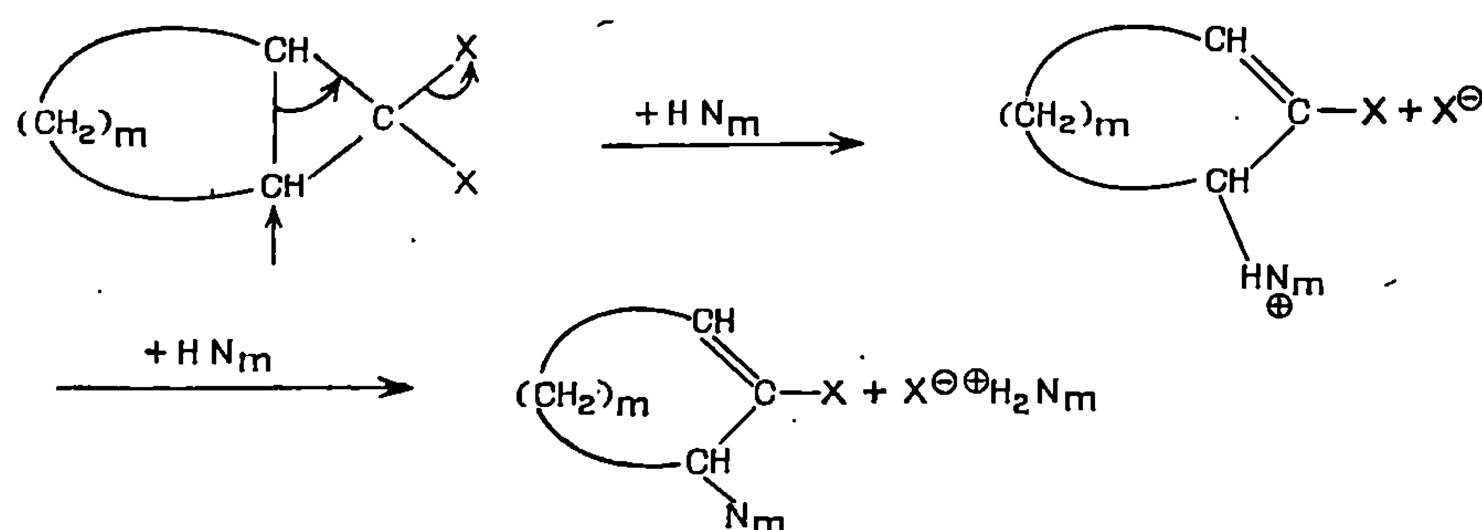
(*) Nm représente le substituant morpholino.

Les dihalogéno-6,6 bicyclo-[3.1.0] hexanes sont nettement plus réactifs que les autres composés utilisés; c'est ainsi que le dibromé réagit presque instantanément à la température ambiante. P. S. Skell et S. A. Sandler [11]

ont montré que la série du bicyclo-[3.1.0] hexane est environ 200 fois plus réactive que la série du bicyclo-[4.1.0] heptane et attribuent cette différence à une plus forte contrainte du cycle dans les bicyclohexanes.

Les structures des N-amino-*n* halogéno-1 cyclènes-1 (B) ont été établies à l'aide de diverses techniques analytiques : analyse élémentaire, RMN, infrarouge.

On peut admettre que, dans les conditions expérimentales utilisées, la réaction procède par un mécanisme global du type ci-dessous, avec attaque d'une tête de pont par une molécule d'amine :



Les études sont actuellement poursuivies sur d'autres composés gem-dihalogénés bicycliques plus complexes.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) M. Kerfanto, *Thèses*, série B, n° 29, Rennes, 1962.
(2) M. Kerfanto et N. Soyer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2966.
(3) A. Brault et M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5465.
(4) M. Kerfanto et D. Jegou, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2232.
(5) Y. Lefloc'h, A. Brault et M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 268, 1969, p. 1718.
(6) S. R. Sandler, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 4537.
(7) H. E. Wynberg, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 264.
(8) S. R. Sandler, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 3876.
(9) G. C. Robinson, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1749.
(10) D. G. Lindsay et C. B. Reese, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1673.
(11) P. S. Skell et S. R. Sandler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2024.

(*École Nationale Supérieure de Chimie R,*
Service de Recherches,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)

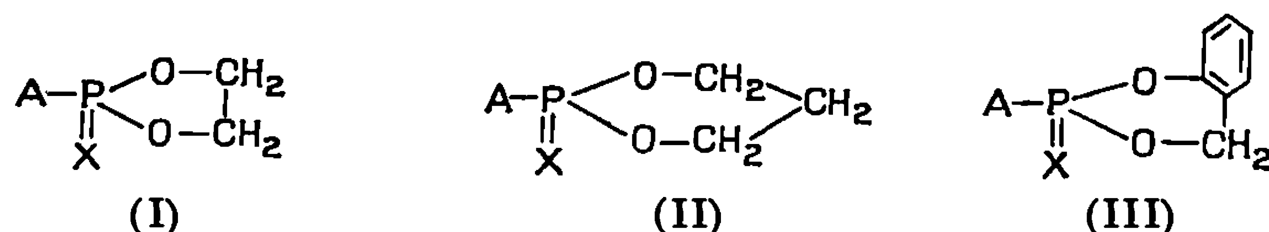
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la triméthylamine et de la triphénylphosphine sur les dioxaphospholanes*-1.3.2 *et dioxaphosphorinanes*-1.3.2. Note (*) de MM. **Hoang Phuong Nguyen**, **Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre Charrier**, présentée par M. Henri Normant.

La triméthylamine réagit sur les dioxaphospholanes et les dioxaphosphorinanes en donnant naissance aux sels internes. La triphénylphosphine, selon la nature des hétérocycles, peut donner les phosphoniums et les isomères oxathiaphosphorinanes-1.3.2.

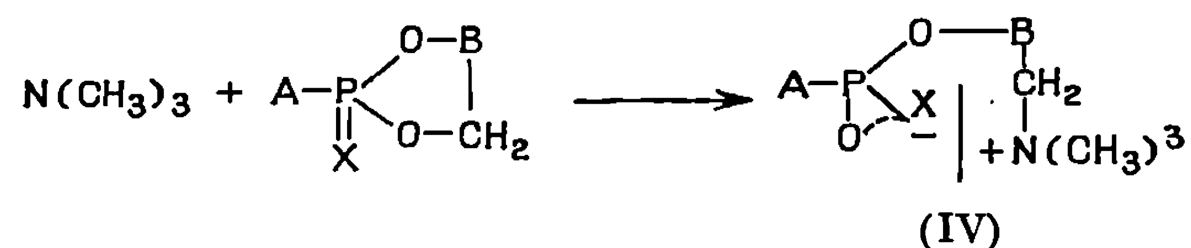
Dans une Note précédente (1), nous avons décrit l'action de quelques agents nucléophiles sur les hétérocycles (I), (II) et (III) dans lesquels X = O.

Dans cette Note, nous étudions l'action de la triméthylamine et de la triphénylphosphine sur leurs isostères « thiono » et « séléno » (I), (II) et (III).

X = S ou Se; A = R, RO, Ar, ArO, RR'N.



Action de la triméthylamine. — Par action de la triméthylamine (en excès de 50 à 100 %) sur (I), (II) ou (III) en milieu acétonique ou acétonitrile, on obtient, dans les trois cas, avec des rendements de l'ordre de 70-80 %, les sels internes (IV).



Le tableau I présente les composés obtenus.

Tableau I.

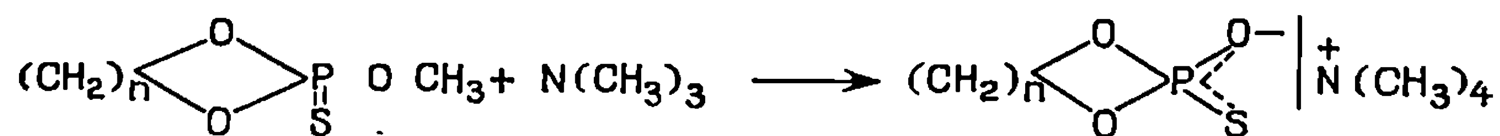
A.	B.	X.	Rdt %.	F (°C).
$(CH_3)_2N$—	—CH_2—	S	92	195
C_6H_5O—	—CH_2—	S	80	Non cristallisé
$O(CH_2CH_2)_2N$—	—CH_2CH_2—	S	60	252
C_6H_5O—	—CH_2CH_2—	S	87	169-170
p-$NO_2C_6H_4O$—	—CH_2CH_2—	S	80	240
$(CH_3)_2CHO$—	—CH_2CH_2—	S	78	218
C_6H_5	ortho-C_6H_4—	S	80	183
C_6H_5O—	—CH_2CH_2—	Se	83	172
$O(CH_2CH_2)_2N$—	—CH_2CH_2—	Se	72	226-227

La vitesse de la réaction dépend de la nature de l'hétérocycle et de celle du substituant A.

La réaction s'effectue en quelques jours lorsque le substituant A est un radical attracteur (C_6H_5O—, p-NO_2C_6HO— . . .) et en plusieurs mois avec un groupement donneur (RR'N). Les composés du type (III) sont, en général, les plus réactifs.

L'analyse élémentaire et les spectres de la RMN du proton de ces composés confirment la structure proposée.

Si le groupement A est alcoylant tel que (CH_3O, $C_6H_5CH_2O$—), l'action de la triméthylamine porte sur le carbone exocyclique en α de la fonction ester.



Pour $n = 2$, le sel s'obtient avec des rendements de l'ordre de 90 % et fond à 164°; pour $n = 3$, les rendements sont de l'ordre de 80 % et le sel fond à 217°.

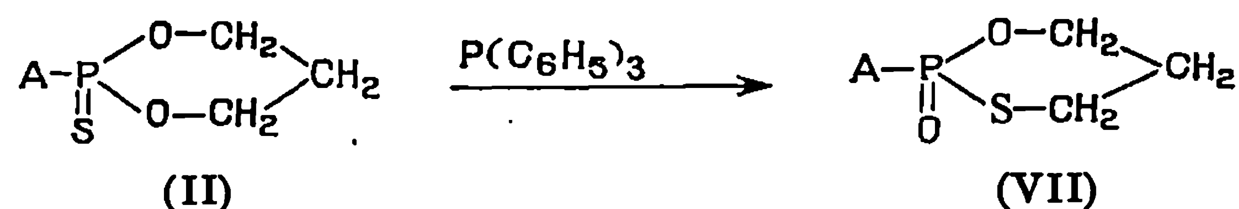
Dans les mêmes conditions, la triméthylamine ne conduit pas aux sels internes si l'un des carbones intracycliques est substitué, par exemple le méthyl-4 ou le diméthyl-5.5, dioxathiophosphorinane-1.3.2.

Action de la triphénylphosphine. — L'action de la triphénylphosphine dépend de la nature des hétérocycles étudiés. En effet, si l'on fait réagir en quantités équimoléculaires la triphénylphosphine sur le phényl-2 thiono-2 benzo-4.5 dioxaphosphorinane-1.3.2, en l'absence de solvant ou dans l'acétonitrile à 80°C pendant 3 jours, on obtient un sel (V) soluble dans l'eau et un ester (VI) insoluble dont les structures ont été déterminées par l'analyse élémentaire, la RMN et la chromatographie en couche mince.

	F (°C).	R_f (*).	RMN (H).
(III)	46.........	0,70	$5{,}05.10^{-6}$-14 c/s (P—O—CH_2—)
(VI)	87.........	Traînée 0,20	$3{,}85.10^{-6}$-18,6 c/s (P—S—CH_2)
(V)	235.........	0	$5{,}19.10^{-6}$-15,3 c/s (P—CH_2—)

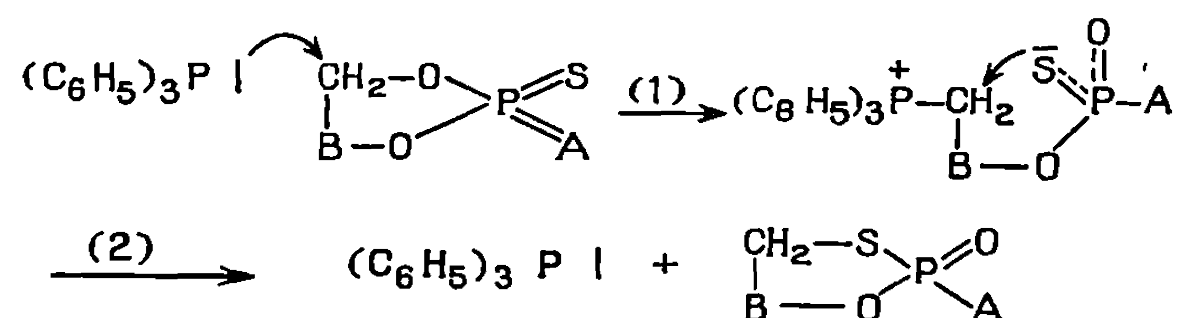
(*) R_f : gel de silice-hexane-acétone-alcool isopropylique (25.4.1).

Dans les mêmes conditions, les composés du type (II) ne conduisent pas à la formation du phosphonium, mais on isole l'oxathiazaphosphorinane-1.3.2 (VII) isomère de (II).



$A = C_6H_5O$	(II)	F 45°	R_f 0,46;	RMN (H) : 4,6.10⁻⁶ (P—O—CH_2)
	(VII)	F 82°;	R_f 0,32;	RMN (H) : 3.10⁻⁶ (P—S—CH_2—)
$A = (CH_3)_2CHO$	(II)	n_D^{20} 1,4848;	R_f 0,80;	RMN (H) : vers 4,5.10⁻⁶ (P—O—CH_2)
	(VII)	n_D^{20} 1,4860;	R_f 0,55;	RMN (H) : vers 3,0.10⁻⁶ (P—S—CH_2)
$A = C_6H_5$—	(II)	n_D^{20} 1,5903;	R_f 0,52;	IR : 630 et 660 cm⁻¹ (P=S)
	(VII)	n_D^{20} 1,5803;	R_f 0,19;	IR : 1230 cm⁻¹ (P=O)

La triphénylphosphine réagit sur les hétérocycles vraisemblablement selon le mécanisme suivant :



Ceci est en accord avec les résultats obtenus par action de la triméthylamine sur (I), (II) et (III). Au contraire, l'obtention des isomères des dioxaphosphorinanes-1.3.2 non substitués indique que la vitesse de la deuxième étape est au moins égale à celle de la première.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

[1] P. Chabrier, Nguyen Thanh Thuong, Mlle D. Lemaitre, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1802.

(*Centre Marcel Delépine,*
Chimie organique du Phosphore,
C.N.R.S.-D.R.M.E.,
45-*Orléans-La Source, Loiret.*)

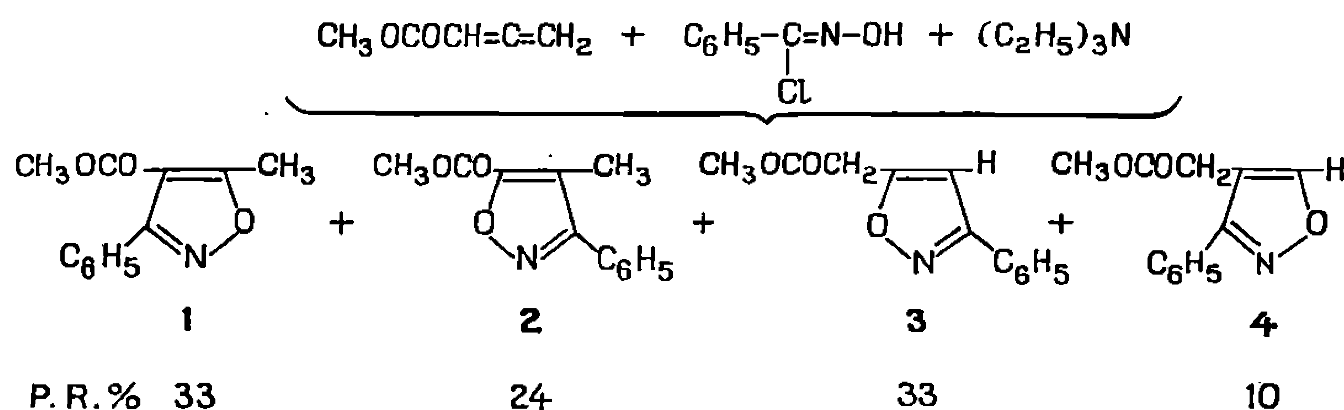
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction du benzonitriloxyde et des esters alléniques.* Note (*) de Mmes **Pierrette Battioni, Liliane Vo-Quang**, MM. **Jean-Claude Raymond** et **Yen Vo-Quang**, présentée par M. Henri Normant.

Le benzonitriloxyde réagit avec les esters alléniques substitués par un nombre variable de groupes méthyle pour donner, selon le cas, des isoxazoles, des spirobiisoxazolines ou des alkylidène-isoxazolines. Les preuves de structure par spectrométrie moléculaire sont données.

Poursuivant nos travaux sur la cycloaddition dipolaire-1.3 aux composés alléniques fonctionnels ([1]), nous avons examiné la réaction du benzonitriloxyde et des esters alléniques substitués ou non par des groupes méthyles. Le seul exemple connu décrit la formation préférentielle de spirobiisoxazoline à partir d'un carbure : l'allène ([2]).

Le benzonitriloxyde. préparé *in situ*, selon la méthode de Huisgen ([3]) par action de la triéthylamine (0,006 mole) sur l'α-chlorobenzaldoxime (0,005 mole) a été opposé aux composés alléniques (0,005 mole), en solution éthérée, à température ambiante. Les produits de la réaction ont été isolés par chromatographie sur couche mince. Ils ont été étudiés, ainsi que le mélange réactionnel brut, en spectrométrie moléculaire.

Avec le butadiène-1,2 oate de méthyle, quatre isoxazoles ont été observés avec un rendement global de 33 %.



La réaction n'est pas sélective. On observe 57 % d'addition à la double liaison en α β du groupe ester et 43 % à la double liaison en β γ et chaque fois avec les deux sens. On remarque, en outre, que 66 % des produits

Tableau I.

Composé.	Infrarouge (cm^{-1}) $\nu_{C=O}$.	RMN (10^{-6}) (signal, Hz) (*). δ_{CH_3O}.	$\delta_{CH_3-=}$.	$\delta_{CH_2-=}$.	$\delta_{H-=}$.
1...	1730	3,99	2,41	–	–
2...	1730	3,76	2,71	–	–
3...	1750	3,79	–	3,89 (d, 0,8)	6,58 (t, 0,8)
4...	1750	3,70	–	3,61 (d, 0,9)	8,55 (t, 0,9)

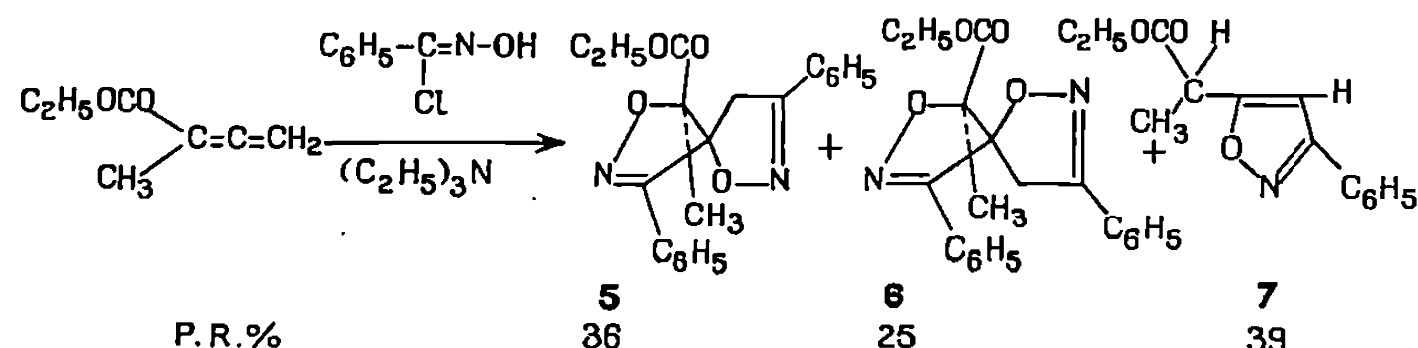
(*) d : doublet; t : triplet.

de la réaction correspondent à la fixation de l'oxygène sur le carbone central. L'heptadiène-1,2 one-4 conduit à des résultats analogues.

L'identification des quatre isoxazoles a été faite sans ambiguïté par l'examen de leur spectre infrarouge et RMN (tableau I, de la page précédente).

Les valeurs données sont en bon accord avec les résultats de la littérature [4].

Avec le méthyl-2 butadiène-2,3 oate d'éthyle, des produits de diaddition ont été isolés à côté de l'isoxazole **7** avec un rendement global de 45 %.



Les spirobiisoxazolines **5** et **6** prédominent (61 %). Quel que soit l'excès de benzonitriloxyde (0 à 1 mole), on observe une quantité notable d'allénique restant. Les formules **5** et **6** sont en première hypothèse attribuées respectivement aux composés dont les proportions relatives sont 36 et 25 %.

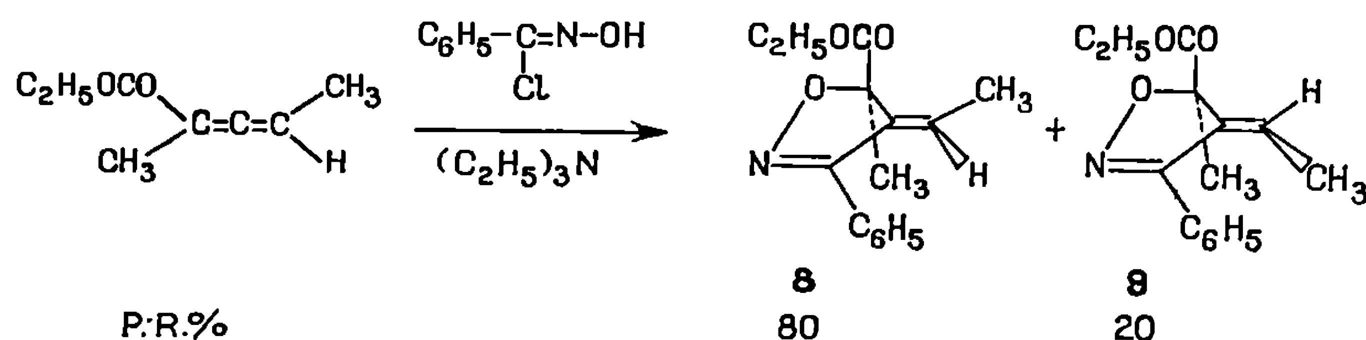
L'examen des spectres infrarouge et de RMN sont en accord avec les structures proposées.

TABLEAU II.

Composé.	Infrarouge (cm^{-1}) $\nu_{C=O}$	RMN (10^{-6}) (signal, Hz) (*). $\delta_{CH_3\ cycle}$	$\delta_{H\ cycle}$	$\delta_{H\ cycle}$	$\delta_{H-=}$
5.....	1750	1,64 (s)	3,52 (d, 18,0)	3,86 (d, 18,0)	–
6.....	1745	1,75 (s)	3,37 (d, 18,0)	3,73 (d, 18,0)	–
7.....	1740	1,62 (d, 7,0)	–	–	6,48 (d, 0,8)

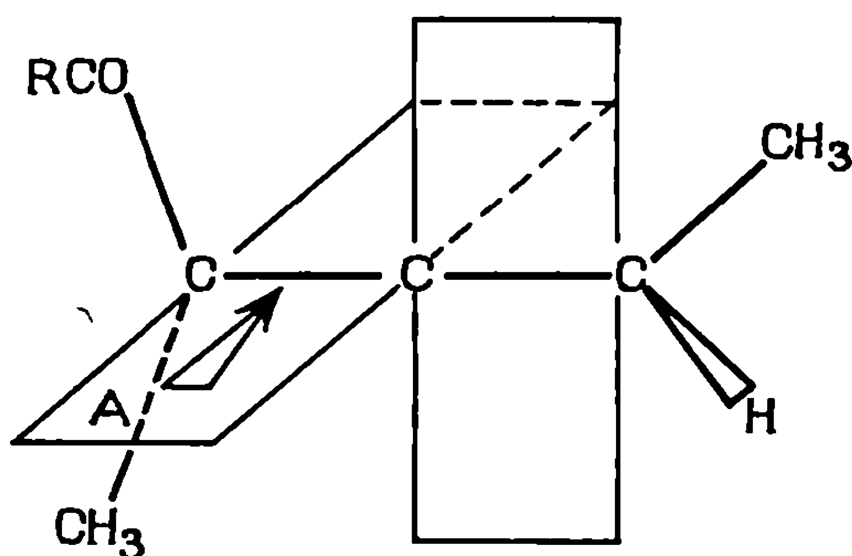
(*) s : singulet; d : doublet.

Avec le méthyl-2 pentadiène-2,3 oate d'éthyle, on obtient les deux éthylidèneisoxazolines **8** et **9** résultant de l'addition à la double liaison en $\alpha\beta$ du groupe ester, l'oxygène étant fixé sur le carbone sp^2 avec un rendement global de 50 %.



On observe une induction asymétrique : en effet, lors de l'établissement de l'état de transition, l'approche du dipolaire se fait préférentiellement

selon A, côté le plus dégagé du système π. L'éthylidèneisoxazoline-2 résultante **8** est largement prépondérante (80 %).



Les structures **8** et **9** ont été confirmées par spectrométrie moléculaire.

TABLEAU III.

Composé.	Infrarouge (cm⁻¹). $\nu_{C=O}$.	$\nu_{C=C}$.	Ultraviolet λ max (mμ) ε.	RMN (10^{-6}) (signal, Hz) (*). $\delta_{H-=}$.
8.........	1740	1660	230 (9 450)	6,06 (q, 7,5)
9.........	1740	–	268 (8 600)	5,69 (q, 7,0)

(*) q : quadruplet.

Ces premiers résultats sembleraient montrer que le comportement du benzonitriloxyde vis-à-vis des esters alléniques se distingue de celui des diazoalcanes [(1), (5)] et de la diphénylnitrilimine (1c).

(*) Séance du 9 novembre 1970.

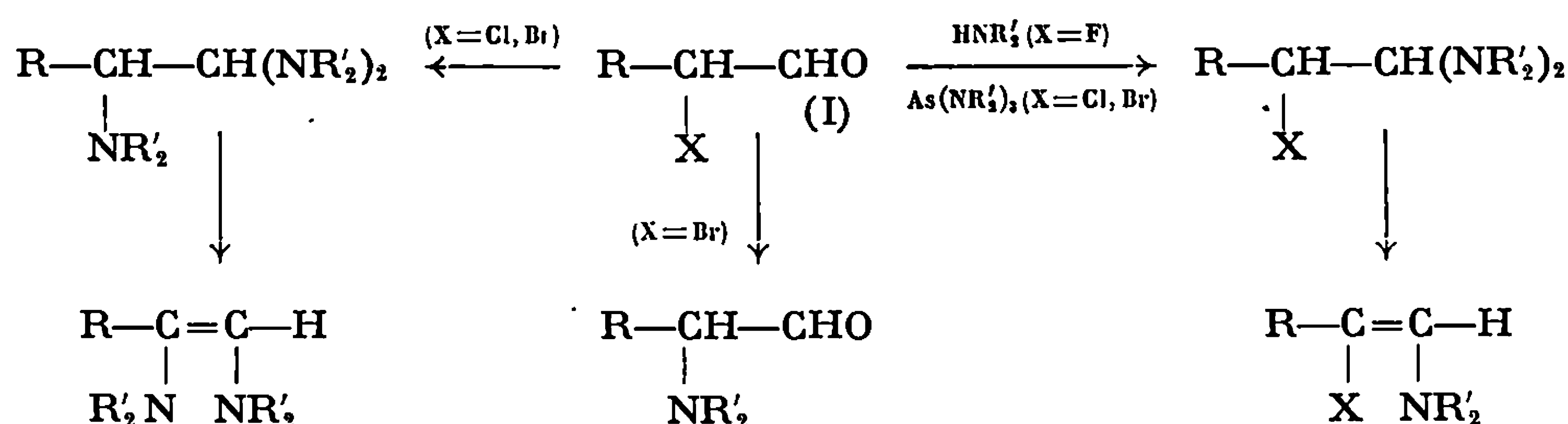
(1) (a) P. BATTIONI et Y. VO-QUANG, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1310; (b) P. BATTIONI, A. ASPECT, L. VO-QUANG et Y. VO-QUANG, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1263; (c) A. ASPECT, P. BATTIONI, L. VO-QUANG et Y. VO-QUANG, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1063.
(2) G. STAGNO D'ALCONTRES et G. LO VECCHIO, *Gazz. Chim. Ital.*, 90, 1960, p. 1239.
(3) R. HUISGEN et W. MACK, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 583.
(4) M. CHRISTL, *Thèse*, Munich, 1969.
(5) S. D. ANDREWS, A. C. DAY et R. N. INWOOD, *J. Chem. Soc.*, série C, 1969, p. 2443.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des amines primaires sur les aldéhydes α-halogénés : synthèse d'α-halogénoaldimines.* Note (*) de Mme **Lucette Duhamel**, MM. **Pierre Duhamel** et **Jean-Yves Valnot**, présentée par M. Henri Normant.

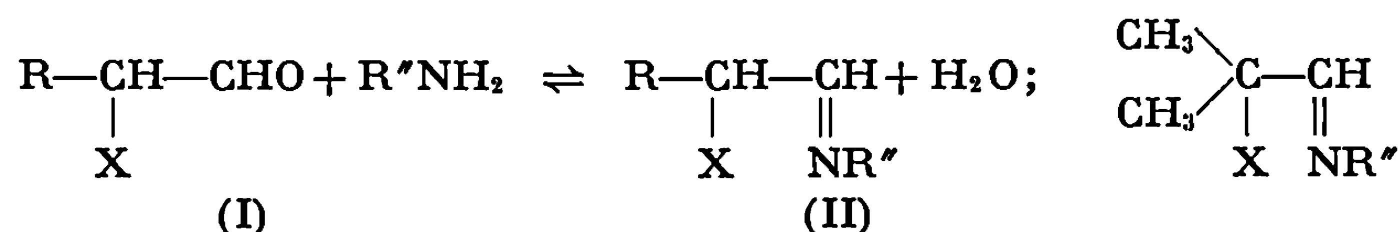
Nous décrivons dix-sept imines α-chlorées ou α-bromées, RR'C(X)—CH=N—R″ (R = alkyle; R' = H ou CH_3; R″ = *i*-Pr, *n*-Bu, *t*-Bu, etc.), obtenues par action des amines primaires sur les aldéhydes α-halogénés.

L'action des amines secondaires sur les aldéhydes α-halogénés (I) a été très étudiée. Des dérivés correspondant à la substitution, soit de l'halogène (aminoaldéhydes) ([1]), soit de l'oxygène (aminals α-halogénés) [([2]), ([3])], soit des deux hétéroatomes (triamines-1.1.2) ([4]) ont été isolés.



Par contre, on rencontre peu de travaux relatifs à l'action des amines primaires.

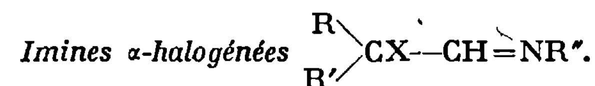
Nous avons obtenu des imines α-halogénées (II), en faisant réagir des amines primaires sur des aldéhydes α-bromés et α-chlorés. La condensation est rapide, elle a lieu à basse température, en milieu dilué et en présence de tamis moléculaire. Les aldéhydes halogénés encombrés ont été synthétisés au laboratoire [([5]), ([6])]. Nous décrivons seize imines de structure (II), possédant un hydrogène sur le carbone porteur de l'halogène, ainsi qu'un terme dérivé de l'α-bromoisobutanal.



Les composés de ce type sont peu connus. Ils ont été proposés comme intermédiaires de réaction [([7]), ([8])]. Quelques exemples sont mentionnés dans des travaux très anciens [([9]), ([10]) ([11])].

Nous avons identifié les halogéno-imines (II) par l'analyse (dosage de l'halogène), leur hydrolyse en aldéhydes α-halogénés et leurs propriétés spectrales. En infrarouge, elles présentent une absorption entre 1660 et 1670 cm^{-1}. Elles sont caractérisées en RMN par un doublet entre 7,4 et $7{,}65.10^{-6}$ ($J \sim 7$ c/s) correspondant au proton C(*H*)=N—. Le signal du

TABLEAU.

Imines α-halogénées 

R.	R'.	R''.	X.	É (°C/mm Hg).	Rdt (%).	n_D^0.	Infrarouge (**) (cm^{-1}).	RMN (***) δ. 10^{-6}. —C(H)=N	R—CH—X (R' = H)	t-C_4H_9.
CH_3	CH_3	t-C_4H_9	Br	49–50/$_{16}$	41	$1,453^{21}$	1650–1670	7,65 (s)	–	1,17
CH_3	H	t-C_4H_9	Br	48–49/$_{12}$	27	$1,4625^{24}$	1660	7,55 (d)	4,5 (q)	1,18
C_2H_5	H	t-C_4H_9	Br	34–35/$_{0,0}$	62	$1,455^{27}$	1660	7,40 (d)	4,35 (q)	1,18
»	»	iso-C_3H_7	»	56/$_{16}$	46	$1,4555^{23}$	1665	7,60 (d)	4,3 (q)	–
»	»	n-C_4H_9	»	47–48/$_{0,65}$	57	$1,4651^{20}$	1670	7,65	4,35 (q)	–
»	»	(*)	»	46–47/$_{0,2}$	66	$1,4596^{24}$	1660	7,55 (d)	4,3 (q)	–
n-C_4H_9	»	t-C_4H_9	»	44–55/$_{0,23}$	67	$1,459^{23,5}$	1665	7,5 (d)	4,4 (q)	1,20
»	»	iso-C_3H_7	»	44/$_{0,4}$	57	$1,4584^{21}$	1662	7,55 (d)	4,4 (q)	–
»	»	(*)	»	77–78/$_{0,3}$	65	$1,4611^{21}$	1665	7,55 (d)	4,4 (q)	–
n-C_5H_{11}	»	t-C_4H_9	»	77/$_{0,7}$	73	$1,4608^{23}$	1670	7,5 (d)	4,4 (q)	1,12
»	»	iso-C_3H_7	»	58/$_{0,2}$	70	$1,4583^{22}$	1665	7,55 (d)	4,4	–
iso-C_4H_9	»	t-C_4H_9	»	55–56/$_{0,5}$	60	$1,5575^{25}$	1670	7,55 (d)	4,5 (q)	1,08
néo-C_5H_{11}	»	t-C_4H_9	»	49–50/$_{0,8}$	48	$1,4590^{25}$	1670	7,5 (d)	4,6 (q)	1,18
t-C_4H_9	»	t-C_4H_9	»	41/$_{0,7}$	51	$1,4575^{22}$	1660	7,55 (d)	4,3 (d)	1,08 et 1,20
C_2H_5	»	t-C_4H_9	Cl	27–28/$_{0,4}$	56	$1,4359^{26}$	1665	7,5 (d)	4,2 (q)	1,18
n-C_5H_{11}	»	t-C_4H_9	»	54/$_{0,6}$	72	$1,4439^{23,5}$	1670	7,45 (d)	4,3 (q)	1,21
n-C_5H_{11}	»	n-C_4H_9	»	67–69/$_{0,35}$	57	$1,449^{24}$	1670	7,55	4,25	–

(*) $CH(CH_3)—CH_2—CH(CH_3)_2$.

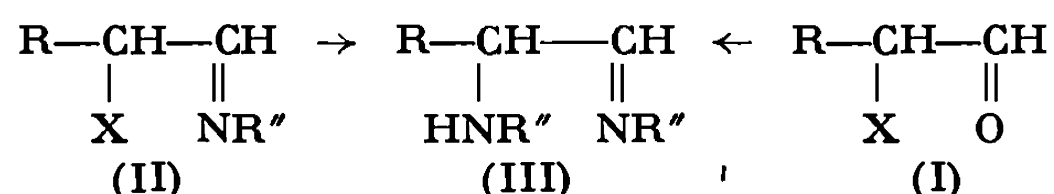
(**) « Infracord 237 Perkin-Elmer ». Liquides purs.

(***) Solvant $CDCl_3$, repère interne TMS, « Varian » A 60 et « Perkin-Elmer » R 12. s : singulet; d, doublet; q, quadruplet.

proton CHX est situé entre 4,2 et $4,7.10^{-6}$, ce qui représente un déplacement vers les champs faibles d'environ $1,4.10^{-6}$ par rapport au signal correspondant des α-amino-imines (II, X = NR'_2) préparées récemment [12]; sa multiplicité est en accord avec les structures considérées. Pour les termes que nous décrivons, la RMN ne permet pas de déceler la présence de structure énamine β-halogénée tautomère, R—CX=CH(NHR″).

Les imines α-halogénées sont peu stables. Les termes bromés sont plus fragiles que leurs homologues chlorés. La stabilité diminue lorsque l'encombrement du reste aminé décroît. C'est ainsi que les dérivés pour lesquels R″ = *t*-Bu se conservent relativement bien (quelques jours), tandis que leurs isomères, avec R″ = *n*-Bu, se décomposent spontanément, même à — 30°C et sous atmosphère inerte. De plus, tous ces termes sont très sensibles à l'hydrolyse.

Nous avons observé qu'en présence d'un excès d'amine primaire, les imines α-halogénées (II) se transformaient lentement en α-aminoaldimines (III), qui peuvent être également obtenues, dans les mêmes conditions, mais plus rapidement, à partir des α-halogénoaldéhydes (I). Ce résultat indique que l'imine (II) n'est pas un intermédiaire dans la formation de (III) à partir de (I).



Nous poursuivons l'étude des propriétés chimiques.

Partie expérimentale. — A 0,1 M d'α-bromobutanal dans 200 cm³ d'éther anhydre refroidi à — 50°C, on ajoute goutte à goutte, 0,11 M de tertiobutylamine dans 150 cm³ d'éther anhydre, en maintenant la température égale ou inférieure à — 30°C. On ajoute du tamis moléculaire 4 Å, laisse reposer une nuit à — 30°C, puis un jour à + 5°C. On évapore l'éther et distille sous pression réduite, sans capillaire ou sous atmosphère d'azote sec.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

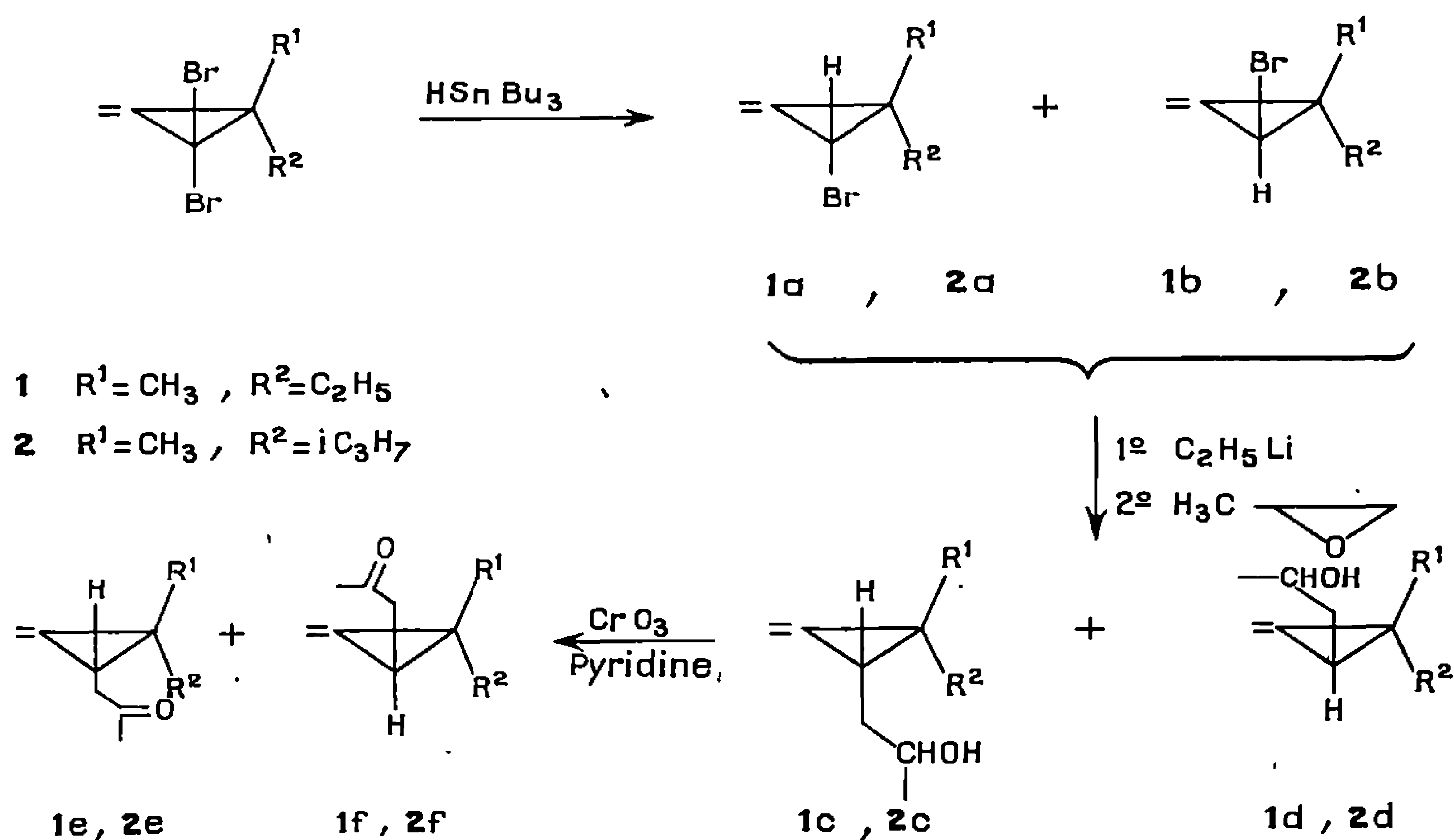
(1) A. Kirrmann, P. Duhamel et L. Duhamel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1091.
(2) E. Elkik et H. Assadi Far, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 945.
(3) P. Duhamel, L. Duhamel et J. M. Poirier, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 957.
(4) A. Kirrmann, L. Duhamel et P. Duhamel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1732.
(5) L. Duhamel, P. Duhamel et J. Gralak, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1658.
(6) L. Duhamel, P. Duhamel et A. Jarry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1798.
(7) C. Mannich et H. Budde, *Archiv. Pharm.*, 271, 1933, p. 51.
(8) M. Mousseron, J. Jullien et Y. Jolchime, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 764.
(9) J. Berlinerblau, *Monatsh. Chem.*, 8, p. 180.
(10) J. Berlinerblau et H. Polikiev, *Monatsh. Chem.*, 8, p. 187.
(11) N. Nencki et J. Berlinerblau, D. P. 40889 du 7 novembre 1886.
(12) P. Duhamel, L. Duhamel et J.-C. Legal, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 156.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences
de Rouen,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréosélectivité de la réduction des dialkyl-*1.1 *dibromo-*2.2 *méthylènecyclopropanes par l'hydrure de tri-n-butylétain.* Note (*) de MM. **Gilbert Leandri** et **Honoré Monti**, présentée par M. Max Mousseron.

La répartition des produits monobromés provenant de la réduction des dialkyl-1.1 dibromo-2.2 méthylènecyclopropanes au moyen de $HSnBu_3$ a pu être précisée par détermination de la stéréochimie des cétones et d'alcools méthylènecyclopropaniques obtenus à partir de ces monobromures. On en conclut que la réduction est nettement stéréosélective.

Dans une Note précédente nous avons décrit une nouvelle voie d'accès aux méthylènecyclopropylcarbinols α ou β et aux méthylènecyclopropylcétones correspondantes, utilisant les dialkyl-1.1 dibromo-2.2 méthylènecyclopropanes comme point de départ [1]. Lorsque les groupements alkyle ne sont pas stériquement équivalents, la réduction partielle du dérivé dibromé par l'hydrure de tri-*n*-butylétain [2] est stéréosélective et conduit à deux bromures stéréoisomères non séparables par distillation ou CPV. La stéréochimie de ces monobromures et leurs proportions relatives ont été déterminées en utilisant le schéma réactionnel suivant, qui repose sur le fait qu'il y a rétention totale de configuration dans l'échange halogène-métal entre un alkylithium et un bromocyclopropane [[3], [4] et réf. citées] :



On constate qu'il ne se forme pas de dérivés cyclopropéniques.

Les alcools 1 *c* et 1 *d* sont détectés par RMN mais ne sont pas séparables; les alcools 2 *c* et 2 *d* sont quasiment inséparables.

Par contre, les cétones 1 *e* et 1 *f* d'une part, 2 *e* et 2 *f* d'autre part, peuvent être séparées par CPV (colonne de tricyanoéthoxyproprane à 18 % sur

TABLEAU

	1e	1f	2e	2f
D. N. P. H., F (°C)	87-88	115-116	95-96	124-125
Infrarouge (cm^{-1}) :				
ν(C—H)	3 065	3 065	3 062	3 062
ν(C=O)	1 720	1 720	1 720	1 720
$\gamma_5(=CH_2)$	890	890	885	888
RMN ($\delta . 10^{-6}$) :				
(*a*)	2,10 (s)	2,10 (s)	2,08 (s)	2,08 (s)
(*b*)	2,41 (d)	2,41 (d)	2,40 (d)	2,46 et 2,40 (2d) (*)
(*c*)	5,28 (m)	5,28 (m)	5,25 (m)	5,24 (m)
(*d*)	1,03 (s)	1,19 (s)	0,95 (s)	1,06 (s)

(*) Les protons du méthylène sont magnétiquement non équivalents.

« chromosorb P », $l = 5$ m). L'étude des spectres de RMN de chacun des couples de cétones diastéréoisomères permet sans ambiguïté une assignation de structure ([5]) : le groupement méthyle de 1 *f* situé en *cis* du groupement carbonyle est déblindé par rapport au groupement méthyle de 1 *e*. De même, le méthylène du substituant éthyle de 1 *e* est déblindé par rapport au méthylène de ce même groupement dans 1 *f*. Les mêmes remarques permettent de préciser la stéréochimie des cétones 2 *e* et 2 *f*.

D'après les pourcentages respectifs des cétones diastéréoisomères 1 *e* et 1 *f* d'une part, 2 *e* et 2 *f* d'autre part, il est possible d'estimer les proportions relatives des monobromures utilisés comme précurseurs, soit 1 *a* et 1 *b* et 2 *a* et 2 *b*. On trouve que les monobromures diastéréoisomères sont formés dans les rapports : 1 *a*/1 *b* = 60/40 ; 2 *a*/2 *b* = 80/20.

On peut en conclure que la réduction par $HSnBu_3$ est nettement stéréosélective et que le monobromure prépondérant est celui qui proviendrait de l'attaque du brome le plus dégagé, la stéréosélectivité étant d'autant plus marquée que les deux substituants R^1 et R^2 ont des encombrements plus différents. Ce résultat confirme une fois de plus que des radicaux cyclopropyle peuvent être engendrés et capturés avant l'établissement de l'équilibre conformationnel dans les réductions des halogénocyclopropanes par les hydrures de trialkyl ou triarylétain [([6]) et réf. citées).

On doit noter enfin que la réduction des cétones 1 *e* et 1 *f* ou 2 *e* et 2 *f* par l'hydrure de lithium-aluminium permet d'obtenir les alcools diastéréoisomères correspondants 1 *c* et 1 *d* ou 2 *c* et 2 *d* stéréochimiquement purs.

Dans le carbure correspondant $=\!\!\triangleleft(CH_3)^1(CH_3)^2$ les deux méthyles sortent sous forme d'un singulet à $1{,}07.10^{-6}$ ([7]). C'est donc le groupement $(CH_3)^2$ situé en *cis* du carbonyle qui est perturbé et cette perturbation se traduit par un déplacement vers les champs faibles ($1{,}06$-$1{,}23.10^{-6}$).

(*) Séance du 28 octobre 1970.

(1) G. LEANDRI, H. MONTI et M. BERTRAND, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 560.

(2) D. SEYFERTH, H. YAMASAKI et D. L. ALLESTON, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 703.

(3) DONALD J. CRAM, *Fondamentals of carbanion chemistry*, Academic Press, New-York, and London, 1965, p. 126.

(4) M. J. S. DEWAR et J. MILTON HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3652.

(5) Dans la cétone [H, $(CH_3)^1$, $(CH_3)^2$, CH_2–CO–CH_3] les groupements méthyle donnent deux singulets à $1{,}23$ et $1{,}06.10^{-6}$.

(6) L. J. ALTMAN et B. W. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5163.

(7) A. BÉZAGUET, *Thèse*, Marseille 1967.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 109,*
Faculté des Sciences,
Place Victor-Hugo, 13-Marseille, 3e,
Bouches-du-Rhône.)

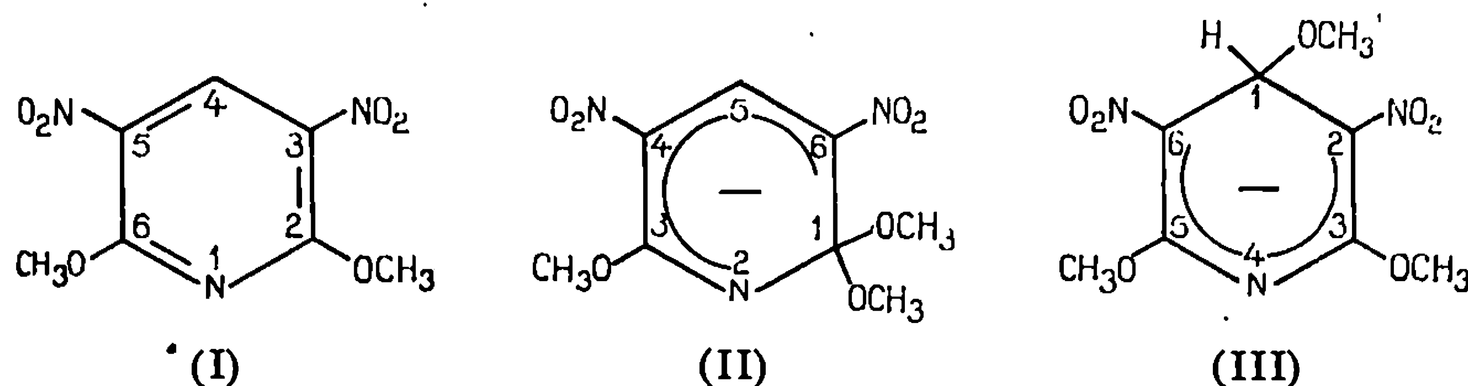
NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cinétique de la formation des complexes de Meisenheimer en série pyridinique : diméthoxy-2.6 dinitro-3.5 pyridine.* Note (*) de MM. **Alain-Pierre Chatrousse**, **François Terrier** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans les mélanges CH_3OH-DMSO, d'une teneur en DMSO supérieure à 40 % environ en volume, les ions méthoxyde réagissent avec la diméthoxy-2.6 dinitro-3.5 pyridine I pour donner naissance au complexe stable II dont la structure a été précisée par RMN. Dans les milieux les plus riches en DMSO, l'apparition de II peut, dans certains cas, être précédée de la formation, par attaque des ions CH_3O^- sur le carbone-4 non substitué de I, d'un complexe III, thermodynamiquement moins stable. Les paramètres cinétiques et thermodynamiques relatifs à la formation de ces deux complexes ont été déterminés.

L'utilisation de dispositifs adaptés à l'étude des réactions rapides a récemment permis de préciser le mécanisme de la formation des complexes de Meisenheimer. D'importants résultats ont été notamment obtenus concernant l'interaction des ions OH^- et CH_3O^- avec divers dérivés dinitrés et trinitrés du benzène dans l'eau, le méthanol et leurs mélanges avec le DMSO [(1) à (6)]. Les études cinétiques relatives à la formation de tels complexes en série pyridinique sont, en revanche, beaucoup plus limitées [(7), (8)] et cette situation nous a conduits à examiner l'interaction des ions CH_3O^- avec la diméthoxy-2.6 dinitro-3.5 pyridine I dans les mélanges CH_3OH-DMSO.

Nos premiers résultats concernent les milieux dont la teneur en DMSO est supérieure ou égale à 40 % de DMSO en volume. Dans ce cas, l'interaction des ions CH_3O^- conduit à un complexe stable II dont nous avons précisé la structure par RMN. L'addition de quelques gouttes de méthoxyde de potassium 5,88 M à une solution de diméthoxy-2.6 dinitro-3.5 pyridine dans le DMSO-d_6 provoque en effet la disparition des deux singulets à 9,09 et 4,19 (en unités de 10^{-6}-référence interne TMS) relatifs au proton aroma-



(I) (II) (III)

tique et aux six protons méthoxylés de cette molécule au profit de trois singulets à 8,73, 3,74 et 3,01. Ces signaux, dont les intensités sont dans les

rapports 1 : 3 : 6 sont respectivement caractéristiques du proton situé entre les deux groupes nitrés et des protons des groupes méthoxyles situés sur les positions 3 et 1 de II.

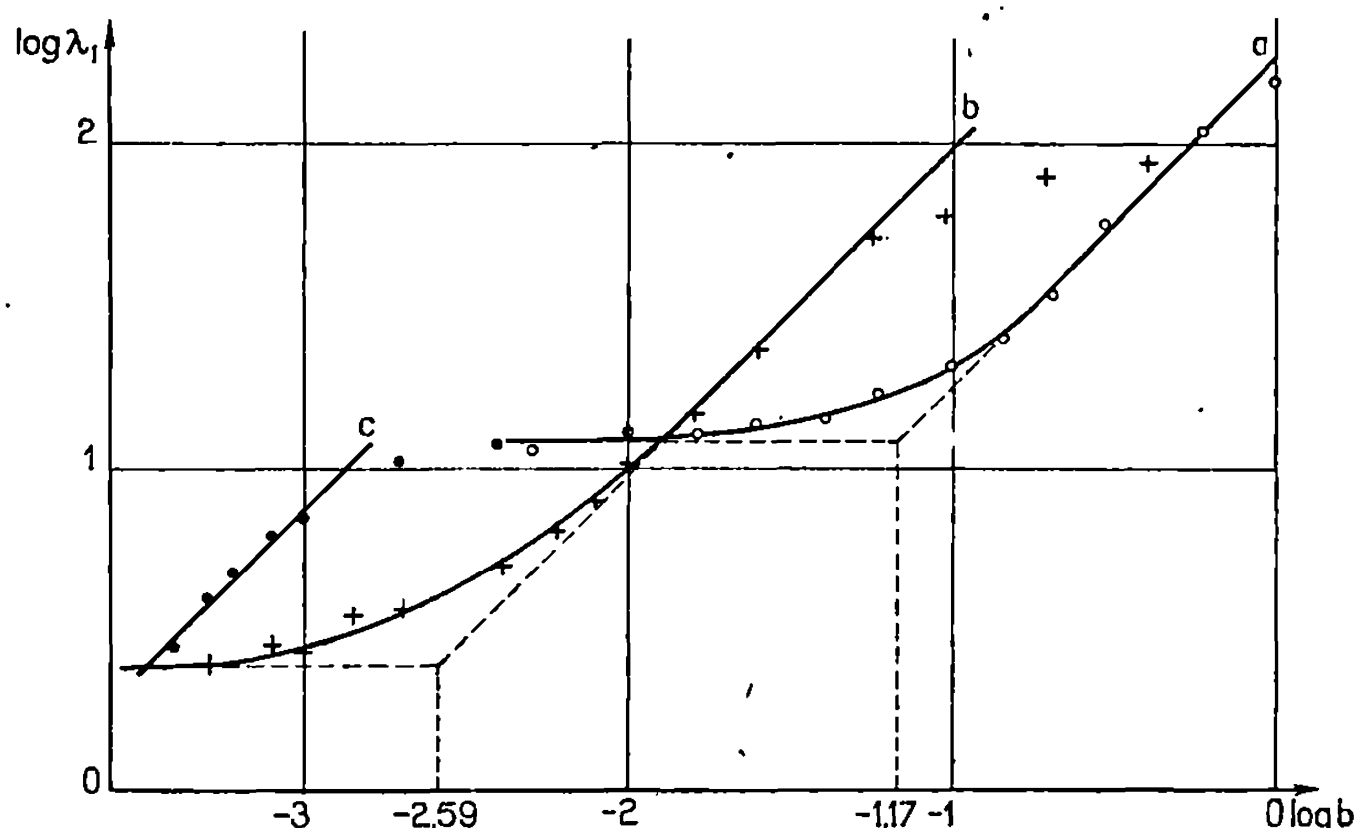
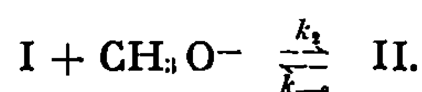


Fig. 1.

En raison de la rapidité de l'interaction, nous avons suivi spectrophotométriquement en flux stoppé et à 450 mμ, la formation de II qui correspond au schéma simple suivant :



$$\mathrm{I} + \mathrm{CH_3O^-} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathrm{II}.$$

La concentration de méthoxyde b est très supérieure à celle de la molécule; les cinétiques sont du pseudopremier ordre et la constante de vitesse apparente s'écrit $\lambda_2 = k_{-2} + k_2 b$. Comme les tracés $\log\lambda_2 = f(\log b)$ présentent une partie linéaire de pente unité aux fortes concentrations de base ($\log\lambda_2 = \log k_2 + \log b$) et un palier aux faibles concentrations ($\log\lambda_2 = \log k_{-2}$) les paramètres k_2, k_{-2} et K_2 peuvent, dans certains cas, être déterminés directement (*fig.* 1). Quand les tracés sont incomplets et ne donnent seulement que k_2, nous avons déterminé thermodynamiquement la constante d'équilibre K_2, ce qui permet de déduire k_{-2}; les valeurs de ces divers paramètres sont rassemblées dans le tableau ci-dessous. Comme

TABLEAU. — *Paramètres thermodynamiques et cinétiques relatifs à la diméthoxy-2.6 dinitro-3.5 pyridine. t = 20°C.*

CH_3OH—DMSO (masse/masse).	k_2 ($M^{-1}.s^{-1}$).	k_{-2} (s^{-1}).	K_2 (M^{-1}).	K_1 (M^{-1}).
(a) 52,5–47,5	178	12	14,8	–
42,5–57,5	300	5,75	52	–
(b) 33 –67	960	2,45	390	≃ 6,6
24 –76	2 500	0,91	2 750	45
(c) 15,2–84,8	7 950	–	–	660

Les indices *a*, *b*, *c* correspondent aux courbes de la figure 1.

eu série benzénique, l'augmentation de la constante d'équilibre qui accompagne l'élévation de la teneur en DMSO des mélanges résulte à la fois de l'augmentation de la constante de vitesse k_2 et de la diminution de la constante de vitesse k_{-2}, chacun de ces deux facteurs contribuant pour 50 % environ à la variation de K_2 [(1), (2)].

Aux concentrations de méthoxyde les plus élevées utilisées dans les mélanges dont la teneur en DMSO est égale ou supérieure à 60 % de DMSO

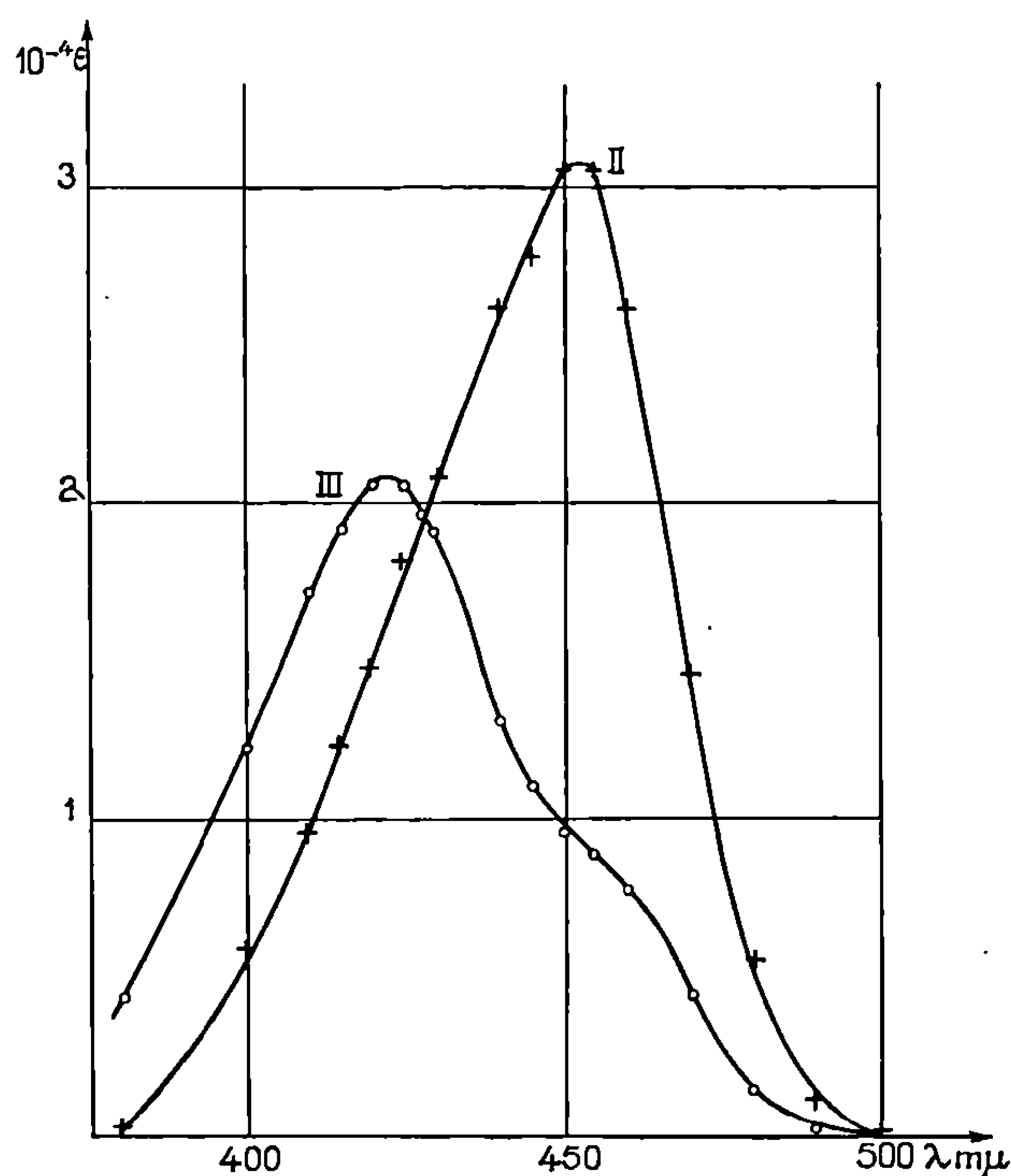
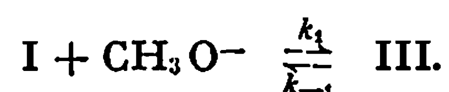


Fig. 2.

en volume, le comportement de la diméthoxy-2.6 dinitro-3.5 pyridine devient très différent. Les mesures en flux stoppé effectuées à 450 mμ montrent que l'apparition du complexe II est alors précédée de la formation très rapide d'une espèce thermodynamiquement moins stable que nous avons caractérisée par son spectre d'absorption (*fig.* 2). Bien que nous n'ayons pu, en raison de sa trop faible durée de vie, confirmer sa structure par RMN, cette espèce résulte probablement de l'attaque des ions CH_3O^- sur le carbone-4 non substitué de I et s'identifierait donc au complexe III. Toutes les études effectuées sur ce type de complexes ont en effet montré que l'attaque des ions CH_3O^- est toujours beaucoup plus rapide sur un carbone non substitué que sur un carbone substitué mais que les complexes ainsi formés sont en général beaucoup moins stables [(1), (2), (6)].

La formation de III est trop rapide pour que nous ayons pu déterminer les paramètres cinétiques k_1 et k_{-1} relatifs à l'établissement de l'équilibre



$$\mathrm{I} + \mathrm{CH_3O^-} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{III}.$$

En revanche, nous avons suivi l'apparition du complexe stable II dont la formation s'effectue alors, suivant un mécanisme analogue à celui que nous avons rapporté dans le cas des dinitro-2.6 anisoles 4-substitués [([1]), ([2])], à partir de la molécule I supposée en équilibre instantané avec le complexe III. La constante de vitesse apparente λ'_2 relative à cette étape s'écrit :

$$\lambda'_2 = k_{-2}\frac{1 + K_1 b + K_2 b}{1 + K_1 b} \# k_{-2}\frac{1 + K_2 b}{1 + K_1 b} \qquad (K_1 \ll K_2)$$

et comme les paramètres k_2, k_{-2} et K_2 sont précédemment déterminés à des concentrations de base où la formation de III ne peut être détectée, on en déduit les valeurs de la constante d'équilibre K_1 correspondant à la formation de ce complexe (*cf.* tableau). Dans le mélange à 84,8 % de DMSO en masse où seule k_2 est connue, nous avons estimé K_1 à partir de la valeur maximale prise par la constante de vitesse λ'_2 aux concentrations de base les plus élevées ($\lambda_2'^{\max} = k_{-2}.K_2/K_1 = k_2/K_1$).

(*) Séance du 16 novembre 1970.

([1]) F. Terrier et F. Millot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1743.

([2]) F. Terrier, C. Dearing et R. Schaal, *Reaction Transition States* (*Proceedings of the 21st Meeting of the Société de Chimie physique*, édité par Gordon and Breach, Londres) (sous presse).

([3]) J. H. Fendler, E. J. Fendler et C. E. Griffin, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 689.

([4]) E. J. Fendler, J. H. Fendler, C. E. Griffin et J. W. Larsen, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 287.

([5]) C. F. Bernasconi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 4682.

([6]) A. R. Norris, Symposium on *The Mechanisms of reactions in solution*, Canterbury, juillet 1970.

([7]) P. Bemporad, G. Illuminati et F. Stegel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6742.

([8]) R. Schaal, F. Terrier, J. C. Hallé et A. P. Chatrousse, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1393.

(*Physicochimie des Solutions,*
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les moments électriques de divers dérivés du sélénophène.* Note (*) de M. HENRI LUMBROSO, Mme DANIÈLE MAZET, MM. JEAN MOREL et CLAUDE PAULMIER, présentée par M. Paul Laffitte.

Les moments électriques des dérivés substitués du sélénophène indiqués dans le tableau ont été mesurés en solution benzénique à 25°C et les résultats obtenus interprétés, quand un tel problème se présentait, en termes de configuration ou de conformation.

Dans le tableau nous avons réuni les moments électriques des composés étudiés dans ce travail.

TABLEAU.

Composé (a).	μ(benzène) (b).	Bibliographie.
Sélénophène	0,52 D (c)	0,41; 0,78 (3); 0,43 (4)
Bromo-2 sélénophène	1,37	1,38 (4)
Bromo-3 sélénophène	1,46	1,32 (4)
Dibromo-2.3 sélénophène	1,86	—
Dibromo-3.4 sélénophène	2,05	—
Cyano-2 sélénophène	4,20	—
Cyano-3 sélénophène	3,97	—
Dicyano-2.3 sélénophène	6,62	—
Dicyano-3.4 sélénophène	6,49	—
t-butoxy-2 sélénophène	1,76	—
Séléna-1 cyclopenténones ou hydroxy-2 sélénophène	4,02	—
Formyl-2 sélénophène	3,25	3,36 (4)
Formyl-2 bromo-3 sélénophène	2,35	—
Formyl-2 dibromo-3.5 sélénophène	2,36	—
Formyl-2 bromo-4 sélénophène	1,93	—
Formyl-3 sélénophène	2,97	—
Diformyl-2.3 sélénophène	3,24	—
Diformyl-2.4 sélénophène	2,26	—
Diformyl-2.5 sélénophène	4,20	—
Diformyl-3.4 sélénophène	4,72	—

(a) Tous les produits examinés ont été synthétisés par C. Paulmier et J. Morel (1).

(b) Calculés par la méthode de Halverstadt et Kumler (2), en adoptant $P_E + P_A = R_D$ [1 debye (D) = 10^{-18} C. G. S. é. s.].

(c) $\alpha_0 = \lim_{(w_2 \to 0)} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{w_2}\right) = 0,34$; $\beta = \frac{\Sigma(v - v_1)}{\Sigma w_2} = -0,498$

(w_2, concentration massique du soluté; ε et v, constante diélectrique et volume spécifique des solutions). Les auteurs cités dans la référence (4) indiquent $\alpha = 0,32$; $\beta = -0,57$, valeur qui, contrairement à la nôtre, ne vérifie pas l'équation de Estok (5) :

$$v_1 + \beta = v(\text{sélénophène}) = 0,658.$$

Comme l'indique l'examen des moments de ses dérivés substitués, par un substituant axial, le sélénophène a un moment (de 0,52 D) dirigé du sélénium vers l'extérieur du cycle. La géométrie de la molécule de séléno-

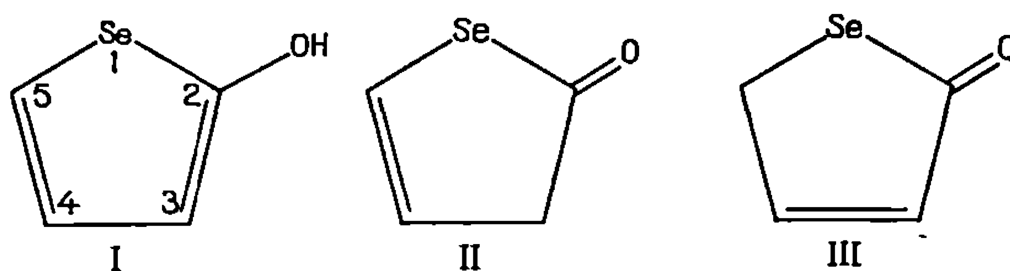
phène a été précisée récemment par spectroscopie en micro-ondes ([6]) : $C_2SeC_5 = 87^o 46'$; $SeC_2C_3 = 111^o34'$; $C_2C_3C_4 = 114^o33'$; $SeC_2H = 121^o44'$; $C_4C_3H = 122^o52'$, et nous avons admis que dans les dérivés substitués en 2 et 3 par X les angles SeC_2X et C_4C_3X sont égaux aux angles correspondants du sélénophène.

1° Les moments des bromo-*i* et cyano-*i* sélénophènes peuvent être considérés comme la résultante du moment du sélénophène et d'un vecteur $\mathbf{M}_i$ porté par la liaison C_i—X : selon que X = Br ou CN, on calcule $M_2 = 1,16$ et 4,06 D; $M_3 = 1,87$ ou 4,40 D.

Les moment des dibromo-2.3 et dicyano-2.3; dibromo-3.4 et dicyano-3.4 sélénophènes diffèrent considérablement de ceux, 2,30 et 6,77 D, 2,62 et 6,87 D, calculés à partir du moment du sélénophène et des vecteurs $\mathbf{M}_2$ et $\mathbf{M}_3$ ou $\mathbf{M}_3$ et $\mathbf{M}_4$ ($M_3 = M_4$, pour raison de symétrie). Ces écarts sont sans doute dus à l'effet de proximité des substituants (effet ortho) qui explique par exemple que le moment, 1,36 D ([3]), du dibromo-1.2 éthylène *cis* diffère de 1,0 D de celui calculé à partir du moment du bromoéthylène et que celui, 6,0 D ([3]), du diméthylmaléodinitrile n'a pas la valeur (5,6 D) calculée à partir des moments, 3,54 et 0,33 D, de l'acrylonitrile et du butène-2 *cis*.

2° Le *t*-butoxy-2 sélénophène peut exister sous deux conformations, supposées planes afin que la conjugaison du *t*-butoxyle avec le séléniényle soit maximale, (Bu, Se)-*cis* et (Bu, Se)-*trans*. Son moment indique que la molécule est (surtout) sous la forme *trans*, manifestement moins encombrée que la forme *cis* qui, ne pouvant être plane, n'aurait pas à son actif l'énergie de conjugaison du *t*-butoxyle avec le séléniényle : M(**c**) = 0,95 D, M(**t**) = 1,84 D, calculés à partir des moments du sélénophène et du phénétol ($\mu = 1,43$ D, incliné à 59° sur l'axe O—C_{ar}).

3° Trois formules stéréoisomères sont possibles pour l'hydroxy-2 sélénophène (I), « potentiellement tautomérisable » en séléna-1 cyclopentène-4 one-2 (II) et séléna-1 cyclopentène-3 one-2 (III) (*fig.*).



Le moment trouvé étant de 4,02 D, la formule (I) est à écarter car elle a pour moment calculé une valeur comprise entre M(I, **c**) = 0,97 D, et M(I, **t**) = 1,98 D. Les moments de (II) et (III) peuvent être évalués à 3,6 et 4,0 D ([7]) : la formule (III) doit être préférée, bénéficiant de l'énergie de conjugaison (∼ 5 kcal/mole) du groupe C=C—C=O. Le spectre RMN appuie également la configuration (III) ([8]), que possède également le dérivé correspondant du thiophène ([9]). Le mercapto-2 thiophène a par contre la configuration (I) ([10]), correspondant au nom indiqué.

4° Les moments des conformations planes (**i c** et **i t**), (Se, O)-*cis* et (Se, O)-*trans*, des deux formyl-*i* thiophènes peuvent être calculés en posant les équations vectorielles [10] :

$$M(2c \text{ et } 2t) = \mu(C_4H_4Se) + \mu(Ph\text{—}CHO) + M(Se\ldots O);$$
$$M(3c \text{ et } 3t) = \mu(C_4H_4Se) + [\mu(Me_2C{=}CHCOMe) \text{ ou } \mu(H_2C{=}CHCHO)] + M(Se\ldots O),$$

M(Se...O) désignant le moment d'interaction entre le sélénium et le carbonyle qui, étant inférieur au terme M(S...O) des formyl-*i* thiophènes [10], peut être négligé; l'oxyde de mésityle et l'acroléine, de moments 2,79 et 3,11 D [3], existant respectivement sous les conformations *s-cis* et *s-trans* [11]. Ceci admis, l'examen des résultats suggère [$\mu(Ph\text{—}CHO) = 2{,}96$ D, incliné à 34° sur l'axe Ph—C, et les directions de $\mu(Me_2C{=}CHCOMe)$ et de $\mu(H_2C{=}CHCHO)$ étant obtenues en posant l'équation vectorielle : $\mu = \mu(H_2CO + m(C{=}C\text{—}C{=}O)]$ que le formyl-2 sélénophène existe sous la conformation **2 c** [(*cf.* [4])], tandis que le formyl-3 sélénophène serait un mélange des deux formes **3 c** et **3 t** avec prédominance de la première.

Comme l'indiquent leurs moments les diformyl-*i, j* sélénophènes seraient, selon que (*i, j*) = (2, 3), (2, 4), (2, 5) ou (3, 4), des mélanges de 35 % (**2 c**, **3 c**) + 65 % (**2 c**, **3 t**); (**2 c**, **4 c**) (prédominant) + (**2 c**, **4 t**); 75 % (**2 c**, **5 c**) + 25 % [(**2c**, **5t**) + (**2t**, **5c**)]; 50 % (**3 c**, **4 t**) + 50 % (**3 t**, **4 c**).

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) C. PAULMIER, *Thèse Doctorat Sciences physiques*, Rouen, 1970; J. MOREL, *Idem.*, Rouen, 1970.
(2) I. F. HALVERSTADT et W. D. KUMLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.
(3) A. L. MCCLELLAN, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.
(4) S. V. TSUKERMAN, V. D. ORLOV et V. F. LAVRUSHIN, *Zh. Strukt. Khim.*, 10, 1969, p. 263.
(5) G. K. ESTOK, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 133.
(6) N. M. POZDEEV, O. B. AKULININ, A. A. SHAPKIN et N. MAGDESIEVA, *Doklady Akad. Nauk, S. S. S. R.*, 185, 1968, p. 384.
(7) Mme D. MAZET, *Thèse Doctorat 3e cycle*, Paris, 1970; H. LUMBROSO, Mme D. MAZET, C. PAULMIER et J. MOREL, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(8) J. MOREL, C. PAULMIER, D. SEMARD et P. PASTOUR, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 825.
(9) S. GRONOWITZ et R. A. HOFFMAN, *Arkiv Kem.*, 15, 1960, p. 499.
(10) H. LUMBROSO, D. M. BERTIN et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1270; *voir aussi :* I. WALLMARK, M. H. KRACKOV, SHI-HSI CHU et H. G. MAUTNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 4447.
(11) *Cf.* K. NOACK et T. N. JONES, *Canad. J. Chem.*, 39, 1961, p. 2201.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e
et *Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Rouen,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réaction de conversion ortho-parahydrogène sur le carbone*. Note (*) de MM. **Jacques Dericbourg** et **Xavier Duval**, présentée par M. Maurice Letort.

Contrairement aux idées communément admises, l'activité catalytique des carbones envers la réaction de conversion ortho-parahydrogène n'est pas due au carbone mais aux impuretés paramagnétiques situées à la surface. Cette absence d'activité peut être mise à profit en utilisant une surface homogène de graphite comme support de centres paramagnétiques pour certaines études fondamentales.

En 1927, les calculs de la nouvelle mécanique quantique conduisirent Heisenberg et Hund ([1]) à postuler l'existence de deux sortes de molécules d'hydrogène; la thermodynamique statistique prévoyait, en outre, leur proportion à l'équilibre en fonction de la température ([2]) (*fig.* 1). Ce fut donc un succès éclatant pour cette théorie lorsqu'en 1929, Bonhoeffer et Harteck apportèrent une preuve expérimentale de l'existence de ces isomères en réalisant leur équilibre à la température de l'azote liquide ([3]) grâce à l'emploi de charbon actif comme catalyseur, lequel est d'ailleurs encore utilisé de nos jours ([4]). La nature des centres responsables de cette activité n'a toutefois jamais fait l'objet d'étude détaillée et reste controversée.

Dans le but d'en préciser l'origine, nous avons étudié le comportement de carbones différents par leur pureté, leur état de surface et leur aire spécifique.

Détails expérimentaux. — Les expériences sont réalisées dans un appareil fermé entièrement en « pyrex », à l'exception du réacteur en silice contenant l'échantillon de carbone. Celui-ci est dégazé à 800°C jusqu'à obtention d'un vide de 10^{-5} Torr au moins. La réaction a lieu en statique à 77°K, température à laquelle le mélange des isomères est équimoléculaire à partir d'un mélange d'hydrogène normal contenant 25 % de parahydrogène (*fig.* 2). Suivant les manipulations, la pression d'hydrogène varie de 10 à 200 Torr, l'homogénéité de la phase gazeuse étant assurée par une pompe à circulation. Des échantillons de gaz sont prélevés à intervalles de temps réguliers et analysés par chromatographie. La séparation s'effectue sur une colonne d'alumine à 77°K avec l'hélium comme gaz porteur. Le temps d'analyse est de 1 mn, la précision meilleure que le pour-cent ([5]).

Résultats. — Nos résultats concernent quatre échantillons :

— un charbon actif « Merck » pour chromatographie contenant plus de 1 % d'impuretés;

— un « Sphéron 6 », noir de carbone traité à 2 700°C fortement graphité, d'aire spécifique 100 m^2/g;

— du graphite exfolié d'aire spécifique 50 m^2/g, obtenu par dissociation thermique du composé d'insertion avec le pentachlorure d'antimoine d'un graphite naturel de Madagascar purifié (1/1000 de cendres). Un tel graphite possède une surface d'une homogénéité exceptionnelle analogue à celle obtenue par A. Thomy et X. Duval ([6]);

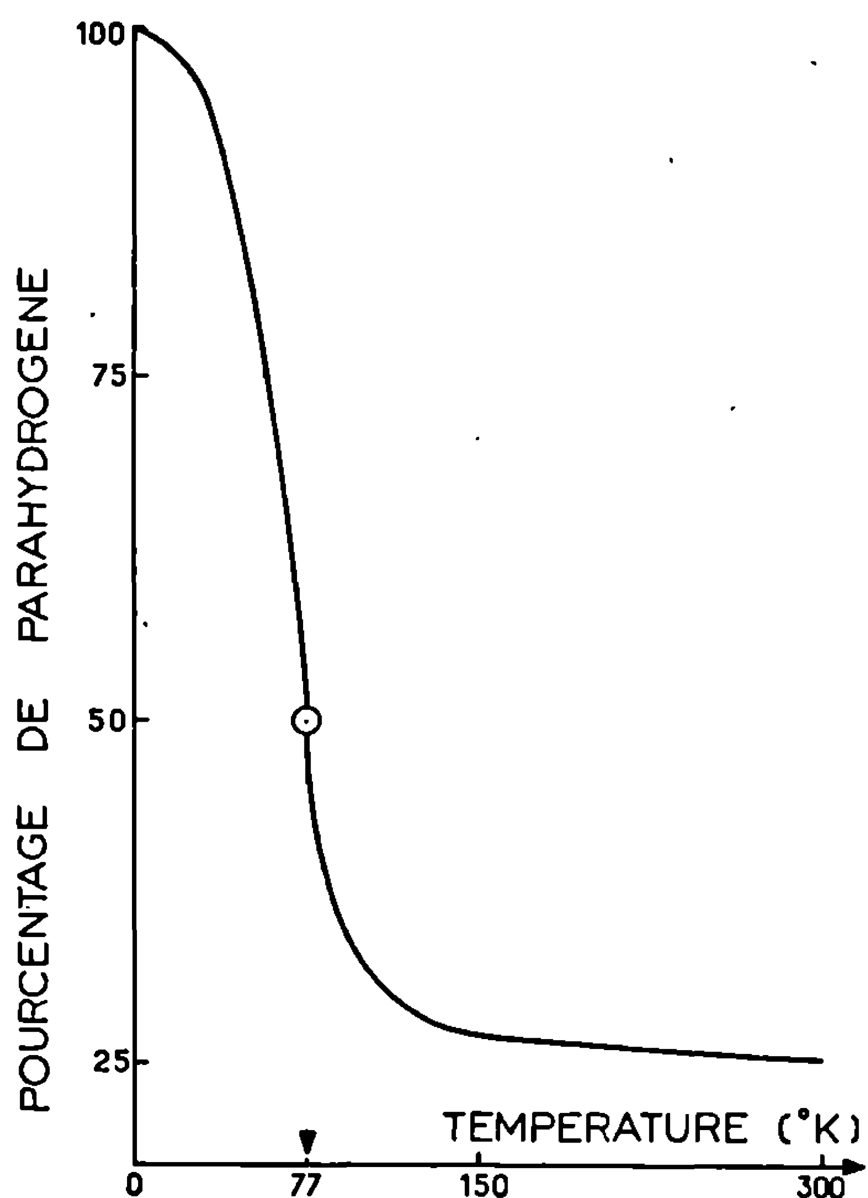


Fig. 1.

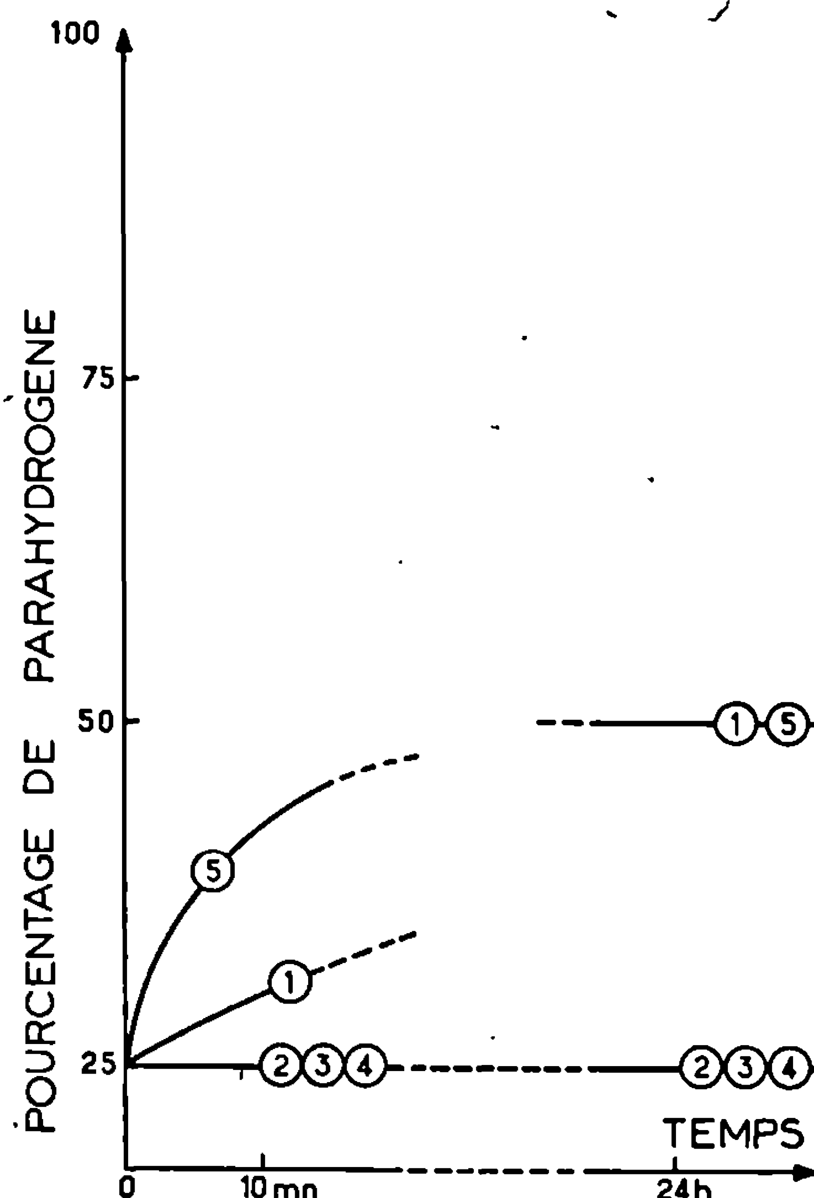


Fig. 2.

Fig. 1. — Pourcentage de parahydrogène à l'équilibre en fonction de la température.

Fig. 2. — Cinétique de la réaction de conversion à 77°K.
1, charbon actif; 2, Sphéron 6; 3, graphite exfolié;
4, graphite SP 1; 5, graphite exfolié + oxygène (10^{18} molécules).

— un graphite SP 1 (produit par « Union Carbide ») contenant moins de 5.10^{-6} d'impuretés, d'aire spécifique 1 m^2/g.

Dans les mêmes conditions expérimentales et pour des surfaces égales, le premier échantillon présente un pouvoir catalytique réel (30 % de parahydrogène au bout de 10 mn), nettement inférieur cependant à celui des charbons habituellement utilisés, lesquels sont beaucoup moins purs (*fig.* 2). Ce résultat à lui seul suffit à montrer que, dans ces derniers, ce sont les impuretés qui jouent le rôle essentiel. Avec les autres échantillons, nous n'avons pu déceler aucune variation de composition de la phase gazeuse (même au bout de 24 h), bien que le degré de pureté de certains d'entre eux ne soit pas tellement plus grand que celui du charbon

actif (en particulier pour le graphite exfolié). Ces différences de réactivité peuvent vraisemblablement être attribuées à la nature et à l'accessibilité des impuretés.

Cette absence d'activité du graphite peut être mise à profit en utilisant ce dernier comme support de centres paramagnétiques. Nous avons amorcé cette étude en physisorbant de l'oxygène. Nous avons alors retrouvé une grande activité catalytique et observé qu'elle était proportionnelle à la quantité d'oxygène adsorbé, même jusqu'à des taux de recouvrement supérieurs à 10 %, ce qui montre bien, s'il en était besoin, que celle du graphite est nulle et que ce sont bien les impuretés paramagnétiques qui en sont responsables.

Nous nous proposons de poursuivre cette étude en particulier en faisant varier le recouvrement de la surface dans un domaine aussi étendu que possible. Une telle étude est susceptible de nous apporter des renseignements nouveaux non seulement sur le mécanisme de la réaction de conversion ortho-parahydrogène lui-même, mais également sur la nature du film d'oxygène au cours de son élaboration.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) W. HEISENBERG, *Z. Physik*, 41, 1927, p. 239; F. HUND, *Ibid.*, 42, 1927, p. 93.
(2) R. W. HARKNESS et W. E. DEMING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2850.
(3) K. F. BONHOEFFER et P. HARTECK, *Naturwiss.*, 17, 1929, p. 182.
(4) H. INOKUCHI, N. WAKAYAMA, T. KONDOW et Y. MORI, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 837.
(5) J. DERICBOURG, Résultats non publiés.
(6) A. THOMY et X. DUVAL, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1966.

(Centre de Cinétique physique et chimique du C. N. R. S., route de Vandœuvre, 54-Villers-les-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination du spectre hertzien de la relaxation ionique dans les verres.* Note (*) de MM. LUCIEN PROD'HOMME et PHILIPPE GUIDÉE, présentée par M. Ivan Peychès.

On propose une méthode permettant d'isoler le spectre de l'absorption diélectrique due seulement à la relaxation des ions alcalins dans le verre. Les résultats confirment que ce spectre correspond exactement à une distribution de Cole et Cole.

L'absorption diélectrique qui est due à la relaxation des ions alcalins est difficile à déterminer dans les verres courants parce qu'elle correspond à un phénomène faible toujours accompagné d'un effet de conduction devenant de plus en plus important à mesure que décroît la fréquence du champ électrique excitateur. Jusqu'à ce jour il n'a pas été possible de séparer ces deux effets avec précision, surtout du côté des basses fréquences.

Lorsqu'on mesure les pertes diélectriques totales d'un échantillon à l'aide du pont de Schering, on calcule habituellement les pertes par relaxation en retranchant des premières les pertes par conduction. On admet alors que ces dernières correspondent à un angle de perte δ tel que $\operatorname{tg} \delta = 1/RC\omega$, R étant la résistance de l'échantillon mesurée en courant continu, C sa capacité et ω la fréquence [(1), (2), (3)]. Mais à température ambiante le maximum d'absorption par relaxation se produit à des fréquences généralement très basses, de sorte qu'il faut élever la température du verre pour connaître le spectre complet de l'absorption. Dans ces conditions les pertes par conduction sont encore plus grandes et il arrive qu'aux fréquences $< 10^3$ Hz les pertes mesurées correspondent à $\operatorname{tg} \delta > 1$. Des corrections très importantes doivent alors être appliquées aux lectures brutes et parfois même l'équilibrage du pont n'est plus possible.

De toute manière en basse fréquence, les pertes par conduction étant presque égales aux pertes totales, la précision avec laquelle on peut calculer leur différence dépend de la valeur adoptée pour R.

Pour remédier à cet inconvénient, on peut essayer d'analyser le courant de décharge du condensateur contenant l'échantillon comme diélectrique (4), mais nous proposons une méthode qui compense simplement la partie résistive de l'absorption pendant la mesure effectuée à des températures élevées et qui permet d'opérer à des fréquences beaucoup plus basses allant jusqu'à 25 Hz. Cette méthode consiste à introduire une résistance R_c en parallèle dans la branche de tarage du pont de mesure. Cette résistance doit être dépourvue d'effet inductif ou capacitif et être égale à R avec une précision de 1/100 si l'on veut que son rôle compensateur soit parfait. Nous contrôlons l'effet de la compensation en représentant les deux composantes ε' et ε'' de la permittivité dans le plan complexe. L'exemple de la

figure 1 montre qu'aucun des quatre diagrammes obtenus avec différentes valeurs de R_c comprises entre 909 et 1000 kΩ ne correspond à l'arc de cercle (tracé de la distribution de Cole et Cole ([5]) en pointillé sur la figure 1). On constate pourtant qu'aux trop grandes valeurs de R_c les diagrammes accusent une absorption croissante quand la fréquence diminue; tandis qu'aux trop faibles valeurs de R_c on obtient des courbes dont la concavité est tournée vers l'axe des ε'.

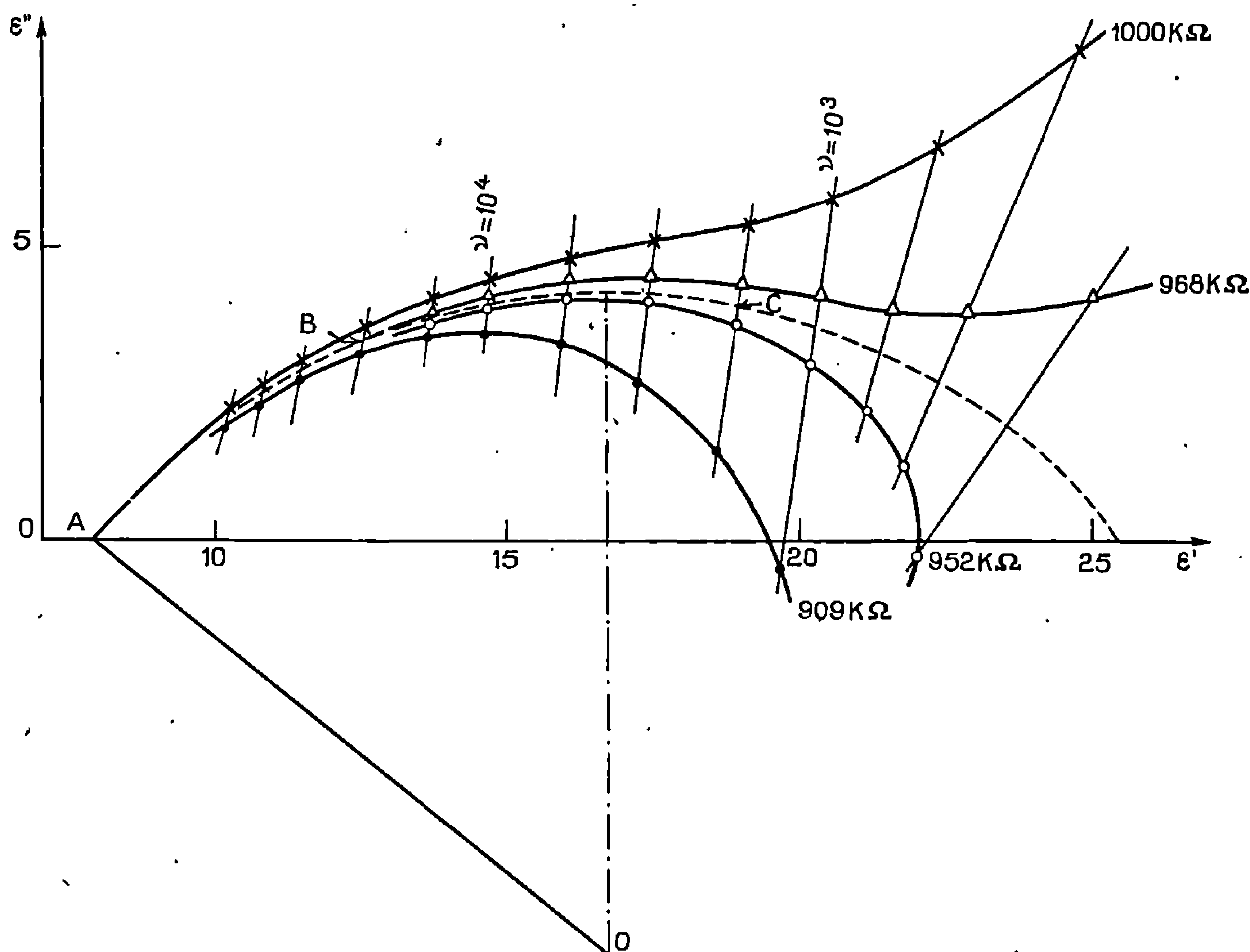


Fig. 1. — Recherche de l'annulation complète des pertes par conduction en faisant varier la résistance de compensation (verre sodocalcique à 188°).

Cela suggère que pour une compensation exacte de la partie résistive de l'échantillon, le diagramme $\varepsilon' = f(\varepsilon'')$ devrait justement être l'arc de cercle tracé en pointillé; l'incertitude provient du fait qu'il est difficile de faire varier une résistance pure de façon continue pour la rendre égale à R. L'examen de la figure 1 montre aussi que les points relatifs à différentes mesures effectuées à une même fréquence paraissent alignés. Ce résultat s'explique en faisant intervenir dans les équations du pont de Schering une résistance de compensation qui varie peu et qui reste toujours grande par rapport à celle de la branche opposée. Il facilite en tout cas l'interpolation graphique sur les diagrammes intermédiaires.

En effet, au lieu de réaliser la compensation exacte par R_c on peut se contenter d'une compensation approximative par défaut et par excès : le cercle cherché doit alors passer par les trois points A, B et C de la figure 1. Le point A sur l'axe des ε' correspond à la permittivité ε_∞ de l'échantillon mesuré à 1 MHz; c'est-à-dire en dehors du domaine de l'absorption dipolaire; les points B et C sont choisis au milieu des segments joignant

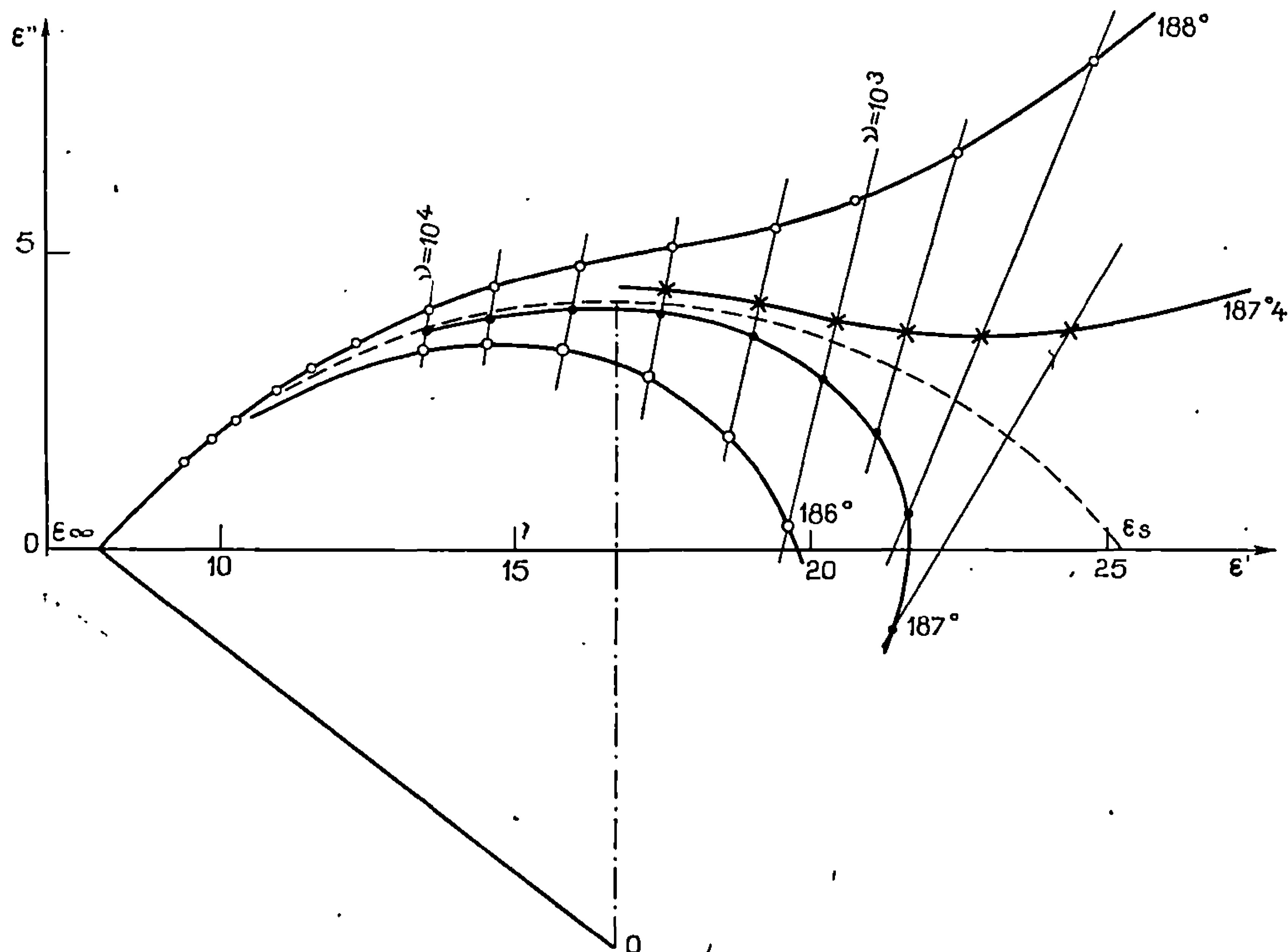


Fig. 2. — Recherche de l'annulation complète des pertes par conduction en faisant varier la température de l'échantillon autour de 187°.

deux points de mesure qui se rapportent à une même fréquence dans la région du plan complexe où les diagrammes expérimentaux s'écartent de part et d'autre de la compensation.

Au lieu d'agir sur la résistance R_c, on peut aussi et de préférence modifier légèrement la température de l'échantillon afin de rendre sa résistance égale à celle de R_c. La figure 2 montre que le réseau des courbes obtenues avec une variation de 2°C est remarquablement similaire au précédent et qu'il aboutit à un arc de cercle identique.

Dans ce cas, la précision est encore limitée par une condition expérimentale, car la compensation exacte exige une stabilisation de la température au 1/10 de degré.

Ainsi dans le cadre de nos expériences le cercle de Cole et Cole n'est déterminé qu'avec une précision de l'ordre de 5 %, mais elle pourrait être améliorée par les procédés actuels du calcul statistique.

Cette méthode a l'avantage de mieux mettre en évidence qu'il existe dans les verres alcalins une absorption par dipoles ioniques correspondant exactement à une distribution de Cole et Cole. Elle permet d'obtenir toutes les caractéristiques qui en dérivent : la valeur ε''_{max} du maximum de l'absorption, la période moyenne des temps de relaxation ainsi que le paramètre de largeur de leur distribution et enfin la valeur ε'_s de la constante diélectrique statique du phénomène de la relaxation ionique. Par cette méthode nous avons vérifié en particulier la proportionnalité de $\Delta\varepsilon' = \varepsilon'_\infty - \varepsilon'_r$ à l'inverse de la température absolue.

(*) Séance du 16 novembre 1970.
(1) H. E. TAYLOR, *J. Soc. Glass Techn.*, 43, 1959, p. 124-146.
(2) R. J. CHARLES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, n° 5, 1963, p. 235-243.
(3) P. W. L. GRAHAM, L. E. CROSS et G. E. RINDONE, *Phys. Chem. Glass*, 10, n° 6, 1969, p. 217-225.
(4) J. L. BARTON, *Verres et Réfractaires*, 20, n° 5, 1966, p. 328-335.
(5) K. S. COLE et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 10, 1942, p. 98-105.

(*Laboratoire des Verres,*
C. N. R. S.,
5, boulevard Pasteur,
75-Paris, 15e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Temps de relaxation spécifiques du système lécithine-tétrachlorure de carbone-eau.* Note (*) de Mme ANNE ANDRIEUX et M. CLAUDE LUSSAN, transmise par M. Adolphe Pacault.

Une technique récemment mise au point au laboratoire (1) nous a permis de montrer que les temps de relaxation spin-réseau des têtes polaires et des chaînes aliphatiques de la lécithine sont différents et sensibles à des variations de température et de composition du milieu (2).

La lécithine, ou glycérophosphatidylcholine est un des lipides les plus répandus dans les membranes biologiques (*fig.* 1). Les structures de la lécithine dans l'eau (3) ou dans les solvants organiques (4), que nous étudierons préliminairement ici, sont caractérisées par un ordre à grande

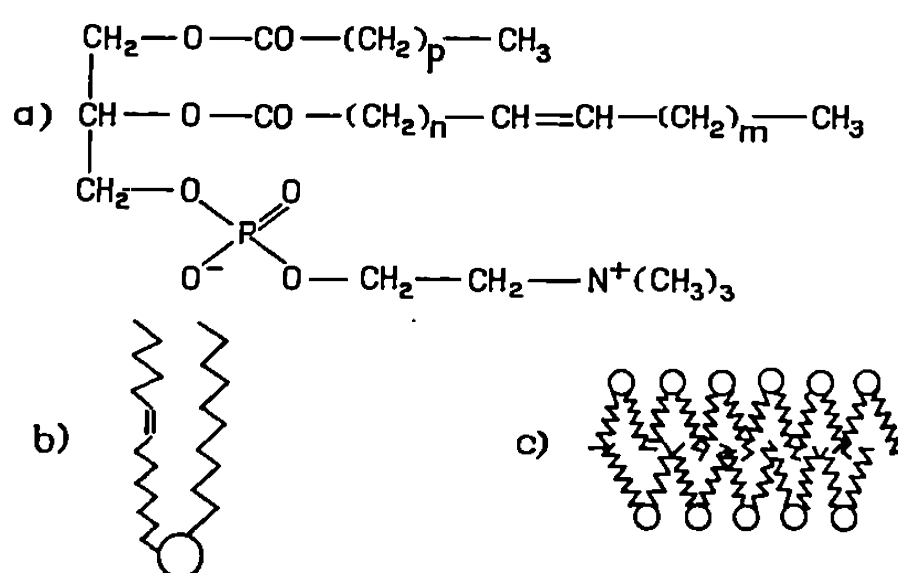


Fig. 1. — Lécithine ou glycéro-phosphatidyl-choline.

(*a*) Formule développée.
(*b*) Symbole utilisé.
(*c*) Schéma de structure bilamellaire.

distance se manifestant par des interactions intermoléculaires fortes et spécifiques. La résonance magnétique nucléaire haute résolution a paru une technique d'étude intéressante car elle permet d'observer séparément les deux parties de la molécule [(5), (6)], mais elle ne conduit qu'à des résultats qualitatifs sur les interactions possibles de la lécithine avec elle-même ou d'autres constituants (cholestérol, protéines, etc.).

La mesure des temps de relaxation par contre doit pouvoir, par la connaissance plus précise des mouvements moléculaires, apporter des renseignements sur les modes d'interaction [(4), (7)]. Les méthodes classiques en ce domaine sont, d'une part la mesure de la largeur à mi-hauteur des raies de résonance, remise en cause par Steim (7), d'autre part la mesure des temps de relaxation globaux de la molécule par des méthodes impulsionnelles. Il nous a paru intéressant de mesurer les temps de relaxation des protons appartenant aux différentes parties de la molécule.

MESURE DES TEMPS DE RELAXATION SPÉCIFIQUES. — Une technique de mesure des temps de relaxation spin-réseau des différentes espèces de spins a été réalisée au laboratoire par couplage d'un spectromètre avec un ordinateur « PDP 8 » [1]. Une séquence d'impulsions du type « 90°-τ-90° » [méthode de Hahn [8]] est appliquée à l'échantillon placé dans un champ homogène et l'évolution en fonction de τ de l'amplitude d'une raie de la transformée de Fourier du signal de précession libre permet de déterminer le temps de relaxation T_1 de l'espèce de spins contribuant à la raie étudiée (*fig.* 2).

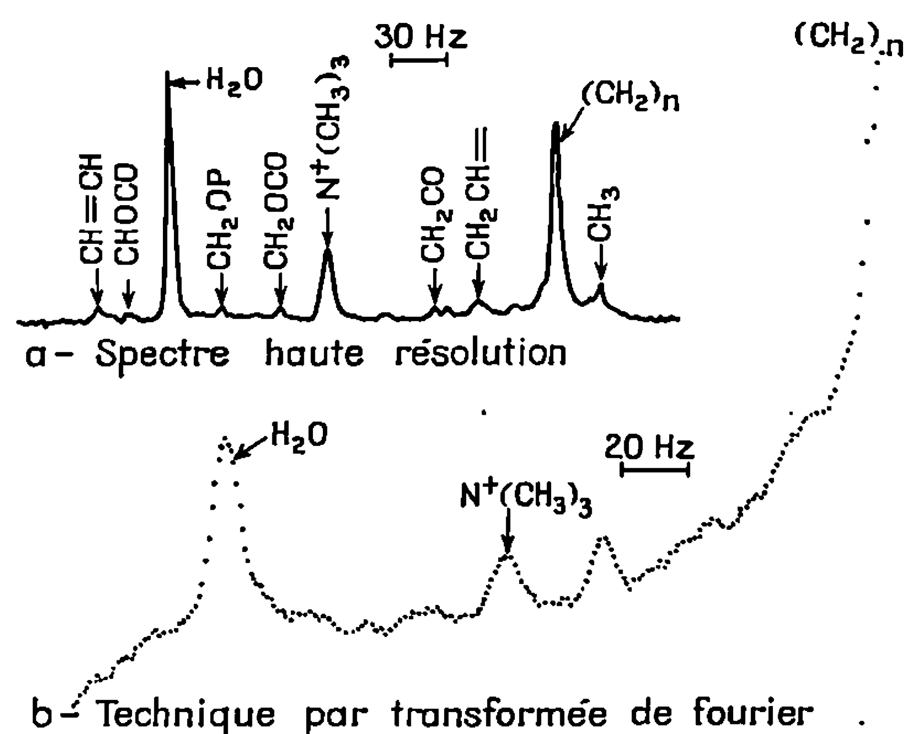


Fig. 2. — Spectres d'une solution de lécithine et d'eau (1 mole pour 12 moles) dans le tétrachlorure de carbone.

(*a*) Haute résolution.

(*b*) Calculé par transformée de Fourier du signal de précession libre après une impulsion de 90°.

Il nous a ainsi été possible de mesurer les temps de relaxation des espèces de spins les plus caractéristiques de la molécule, ceux des protons des groupes $\overset{+}{N}(CH_3)_3$ et $(CH_2)_n$.

ÉTUDE DE LA LÉCITHINE DANS LE TÉTRACHLORURE DE CARBONE. — La lécithine a été préparée au laboratoire à partir de jaunes d'œufs [9], et les échantillons réalisés en absence d'eau et d'oxygène. Les solvants utilisés ont été séchés sur tamis moléculaire 4 Å, les solutions préparées en boîte à gants sous atmosphère anhydre puis dégazées par la méthode du « freeze-pump-thaw » [10]. Nous avons préparé des échantillons de lécithine dans du tétrachlorure de carbone; puis nous avons ajouté des taux d'eau variables, mesurés en moles d'eau par mole de lécithine. A 20°C, sur l'échantillon anhydre, nous avons obtenu les temps de relaxation suivants : $T_1(\overset{+}{N}(CH_3)_3) = 240 \pm 50$ ms et $T_1(CH_2)_n = 540 \pm 90$ ms. Les deux parties de la molécule sont donc bien différenciées. Une confirmation de la cohérence de ces résultats nous a été donnée par la mesure du temps de relaxation global de la molécule sur les signaux de précession

libre digitaux acquis sur l'ordinateur. Nous retrouvons, bien qu'avec une imprécision supérieure, les deux temps de relaxation principaux de la molécule.

ÉTUDE DES VARIATIONS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE. — Les temps de relaxation sont très sensibles aux variations de température, et augmentent quand la température s'élève. Ainsi pour l'échantillon constitué de 12 moles d'eau par mole de lécithine, dans le tétrachlorure de carbone nous obtenons les valeurs du tableau :

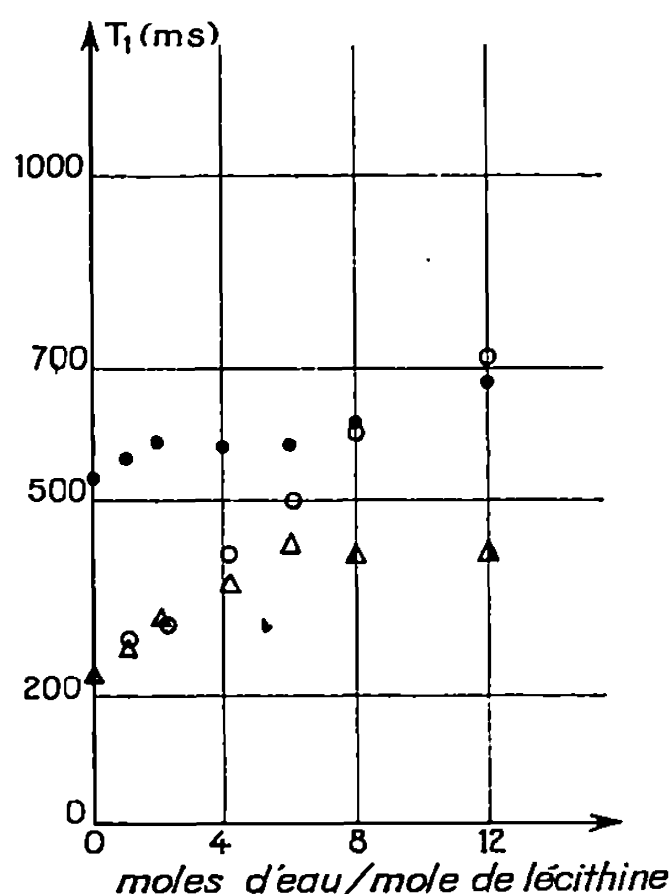


TABLEAU.

	T_1 (ms).	
	$(CH_2)_n$.	$\overset{+}{N}(CH_3)_3$.
0°C	380 ± 50	215 ± 15
20	675 ± 65	415 ± 35
40	1150 ± 80	635 ± 65

Fig. 3. — Évolution des temps de relaxation des différentes raies du spectre en fonction du taux d'eau ajouté à 20°C.

● $(CH_2)_n$; △ $\overset{+}{N}(CH_3)_3$; ○ H_2O.

Ces variations s'expliquent de façon simple par une diminution globale de la viscosité, qui affecte identiquement les différentes parties du système, et par une exaltation des mouvements moléculaires, qui affectent les temps de corrélation des mouvements des différentes parties de la molécule.

ÉTUDE DES VARIATIONS EN FONCTION DU MILIEU. — Au fur et à mesure que nous ajoutons de l'eau nous observons une augmentation progressive, mais non simultanée, des temps de relaxation des têtes polaires d'abord, puis des chaînes aliphatiques (*fig.* 3). Du fait que le système n'est plus identiquement affecté par l'addition d'eau, nous ne pouvons plus envisager une interprétation reposant exclusivement sur des variations de viscosité. Il faudrait penser que les premières molécules d'eau se fixent sur les têtes polaires leur offrant une plus grande possibilité de mouvement, sans affecter les chaînes. Puis, les têtes conservant leur liberté acquise, on assisterait à une dilatation globale du système où les chaînes alipha-

tiques pourraient occuper un plus grand volume. En outre, le temps de relaxation de l'eau varie beaucoup mais reste toujours inférieur à sa valeur dans l'eau pure, qui, à 20°C, est de l'ordre de 3 s. Ceci voudrait dire que les premières molécules d'eau se fixent fortement aux têtes polaires et que plus le taux d'eau augmente plus le temps de relaxation de l'eau tend vers sa valeur dans l'eau libre.

Remarquons que les erreurs relatives sur les temps de relaxation décroissent au fur et à mesure que le spectre Haute Résolution obtenu par transformée de Fourier devient plus intense, par exemple en chauffant ou en ajoutant de l'eau, et varient de 20 % à moins de 10 %.

Conclusion. — Une étude systématique est en cours afin de pouvoir interpréter plus précisément ces phénomènes. Par ailleurs, ces résultats positifs nous permettent d'envisager l'étude de systèmes plus proches d'une membrane cellulaire. La préparation de liposomes [3] (vésicules lipidiques à paroi bilamellaire) de diamètres connus est actuellement mise au point au laboratoire.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) P. Lalanne, A. Andrieux, G. Gabriel et S. Eletr, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1909.

(2) M. Pierre Lalanne nous a donné des conseils et M. Guy Gabriel nous a aidés tout au long de ce travail.

(3) C. H. Huang, *Biochemistry*, 8, n° 1, 1969, p. 344.

(4) K. P. Henrikson, *Biochem. Biophys. Acta*, 203, 1970, p. 228.

(5) D. Chapman, V. B. Kamat, J. de Gier et S. A. Penkett, *J. Mol. Biol.*, 31, 1968, p. 101.

(6) J. M. Steim, *Mol. association in biological and related systems*, 19, 1967, p. 259.

(7) S. Kaufman, J. M. Steim et J. H. Girbs, *Nature*, 225, 1970, p. 743.

(8) E. L. Hahn, *Physics Today*, 1953, p. 1.

(9) W. S. Singleton, M. S. Gray, M. L. Brown et J. L. White, *J. Amer. Oil Chemists Soc.*, 42, n° 1, 1965, p. 53. La lécithine a été préparée par Mme Jacqueline Favède.

(10) C. Chiarotti, G. Cristiani et L. Giulotto, *Nuovo Cimento*, 1, 1955, p. 863.

(Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33-Talence, Gironde.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Observation de figures de moiré dans les fibres de carbone par microscopie électronique en fond noir.* Note (*) de Mlle ANGELINE FOURDEUX, MM. ROGER PERRET et WILHELM RULAND, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les figures de moiré obtenues par microscopie électronique de haute résolution en fond noir confirment un modèle récemment proposé pour la structure des fibres de carbone. L'élément de base de cette structure consiste en un ruban ondulé, long et étroit, à l'intérieur duquel les atomes de carbone forment un réseau hexagonal.

Dans une Note précédente (1) nous décrivions un modèle de la structure des fibres de carbone qui rend bien compte de leurs propriétés physico-chimiques. En particulier, la formation de composés d'insertion lamellaires du type de ceux obtenus avec le graphite et le comportement non linéaire des propriétés élastiques des fibres de carbone peuvent s'expliquer à partir de ce modèle.

La lamelle de carbone, unité de base de la structure, a la forme d'un ruban allongé selon une direction qui n'est pas reliée à l'orientation des axes cristallographiques de sa structure hexagonale interne. Le ruban a une largeur d'environ 60 Å et une longueur de quelques milliers d'angströms. Un certain nombre de ces rubans s'empilent parallèlement pour former une microfibrille qui s'oriente de préférence dans une direction parallèle à l'axe de fibre. L'arrangement spatial imparfait de microfibrilles ondulées est responsable de la présence de pores dans les fibres de carbone. Les pores sont longs (200 à 300 Å) et minces (10 à 20 Å de diamètre); l'orientation préférentielle de leurs axes suit de près celle des parties droites des rubans.

La présente Note confirme, à partir des résultats de microscopie électronique de haute résolution en fond noir, le modèle proposé pour la structure des fibres de carbone. L'étude a porté sur une fibre issue de la cellulose et traitée à haute température (2 900°C). L'orientation presque parfaite des lamelles de carbone révélée par la diffraction électronique (*fig.* 1) assure à la fibre de carbone un module d'Young très élevé ($75 . 10^{11}$ dyne/cm^2). La figure 2 montre une micrographie en fond noir prise en utilisant la réflexion (002). Les contours d'un grand nombre de microfibrilles se détachent distinctement. Des domaines alternativement clairs et sombres, limités par les contours des microfibrilles, forment des séquences régulières dans la direction de l'axe de fibre. Lors de la présentation de résultats préliminaires [(2), (3)] ces séquences furent attribuées à des moirés de rotation provenant de la superposition de deux microfibrilles faiblement

désorientées l'une par rapport à l'autre et dont les plans (002) sont en position de réflexion. Johnson et Tyson [(4), (5)] observèrent le même effet avec des fibres de carbone issues du polyacrylonitrile et interprétèrent ces striations perpendiculaires à l'axe de fibre comme étant dues à des rangées régulières de joints de flexion. Dans la région encerclée de la figure 2 les deux microfibrilles superposées ont des contours assez visibles pour qu'il soit possible de mesurer l'angle qu'elles forment. Cet angle correspond exactement à celui que l'on calcule à partir de la distance moyenne entre franges et de la distance réticulaire des plans (002). L'accord ainsi observé entre l'angle mesuré et l'angle calculé prouve la validité de notre interprétation en termes de moirés de rotation. La variation, le long d'une même microfibrille, de la distance entre franges à l'intérieur d'une figure de moiré révèle la présence des régions courbées prédites par le modèle. La probabilité de présence élevée des moirés peut s'expliquer par l'existence d'une corrélation entre les orientations des lamelles de microfibrilles adjacentes.

La figure 3 *a* montre une micrographie en fond noir prise en utilisant une partie de l'anneau d'interférence (10) située à environ 60° de l'axe de fibre. Dans ces conditions doivent apparaître les contours des lamelles qui sont orientées perpendiculairement au faisceau d'électrons et dont l'axe cristallographique $\vec{a}$ fait un angle d'environ 30° ($\pm$ la moitié de l'ouverture du diaphragme) avec l'axe de fibre. Cette micrographie montre clairement que les lamelles ont la forme de rubans. On observe également dans ce cas des figures de moiré dont l'orientation est directement reliée à la position angulaire de la zone choisie sur l'anneau (10) pour former le fond noir. Ces moirés proviennent de lamelles graphitiques parallèles présentant de légères variations dans l'orientation de l'axe cristallographique $\vec{a}$ et faisant probablement partie d'une même microfibrille.

Dans la figure 3 *b* les moirés sont formés en utilisant la partie de l'anneau d'interférence (10) qui fait un angle de 90° avec l'axe de fibre. L'ouverture du diaphragme est telle qu'il est difficile d'éliminer complètement les contributions des réflexions voisines (002) et (004). La seule différence avec la figure 3 *a* est une rotation des figures de moiré. La régularité observée dans les figures de moiré est une preuve de la relative perfection du réseau hexagonal à deux dimensions des lamelles. Le grand nombre

Explication des Planches.

Fig. 1. — Diagramme de microdiffraction électronique d'une fibre de carbone à haut degré d'orientation.

Fig. 2. — Fond noir (002) d'une fibre de carbone.

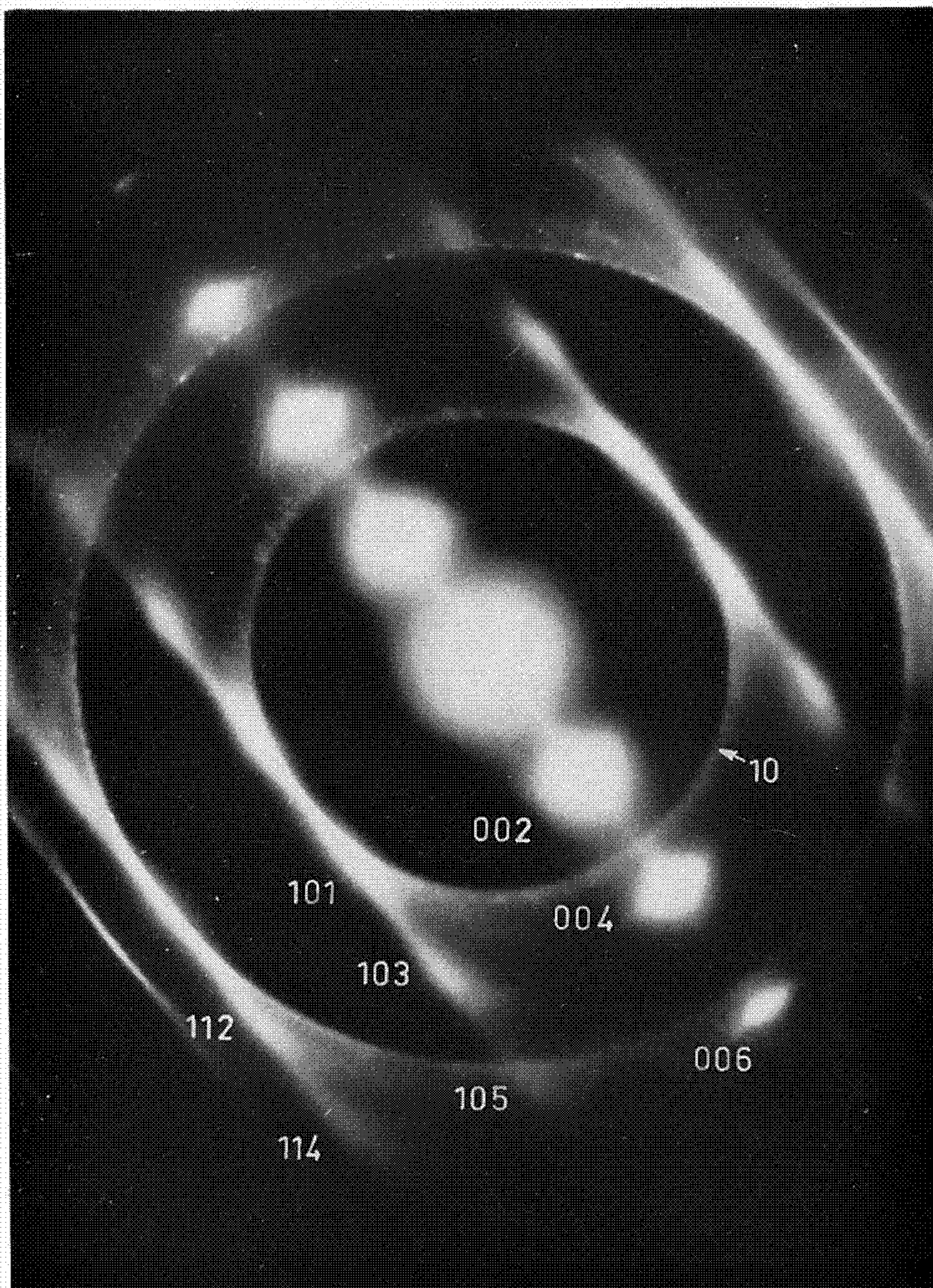


Fig. 1.

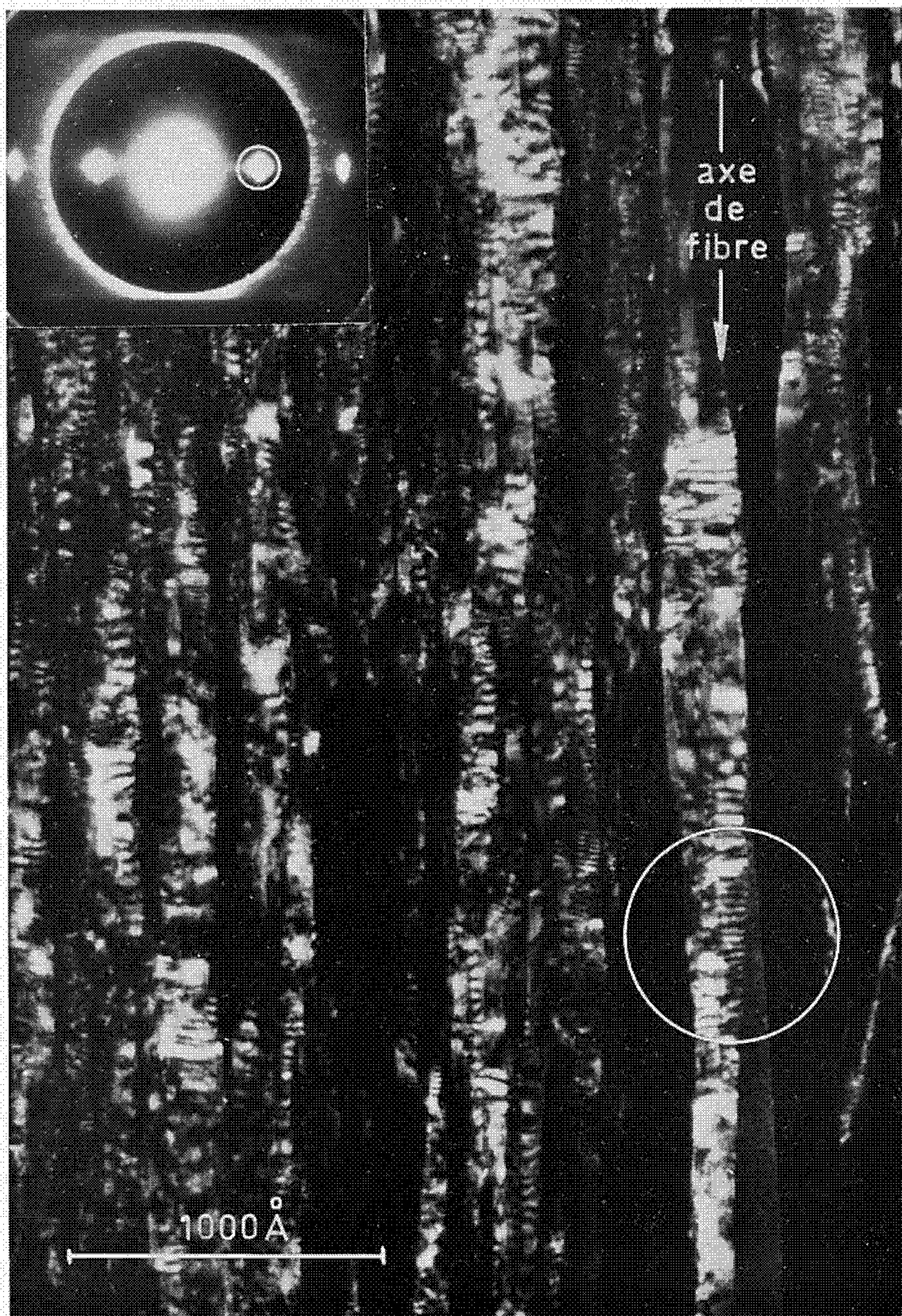
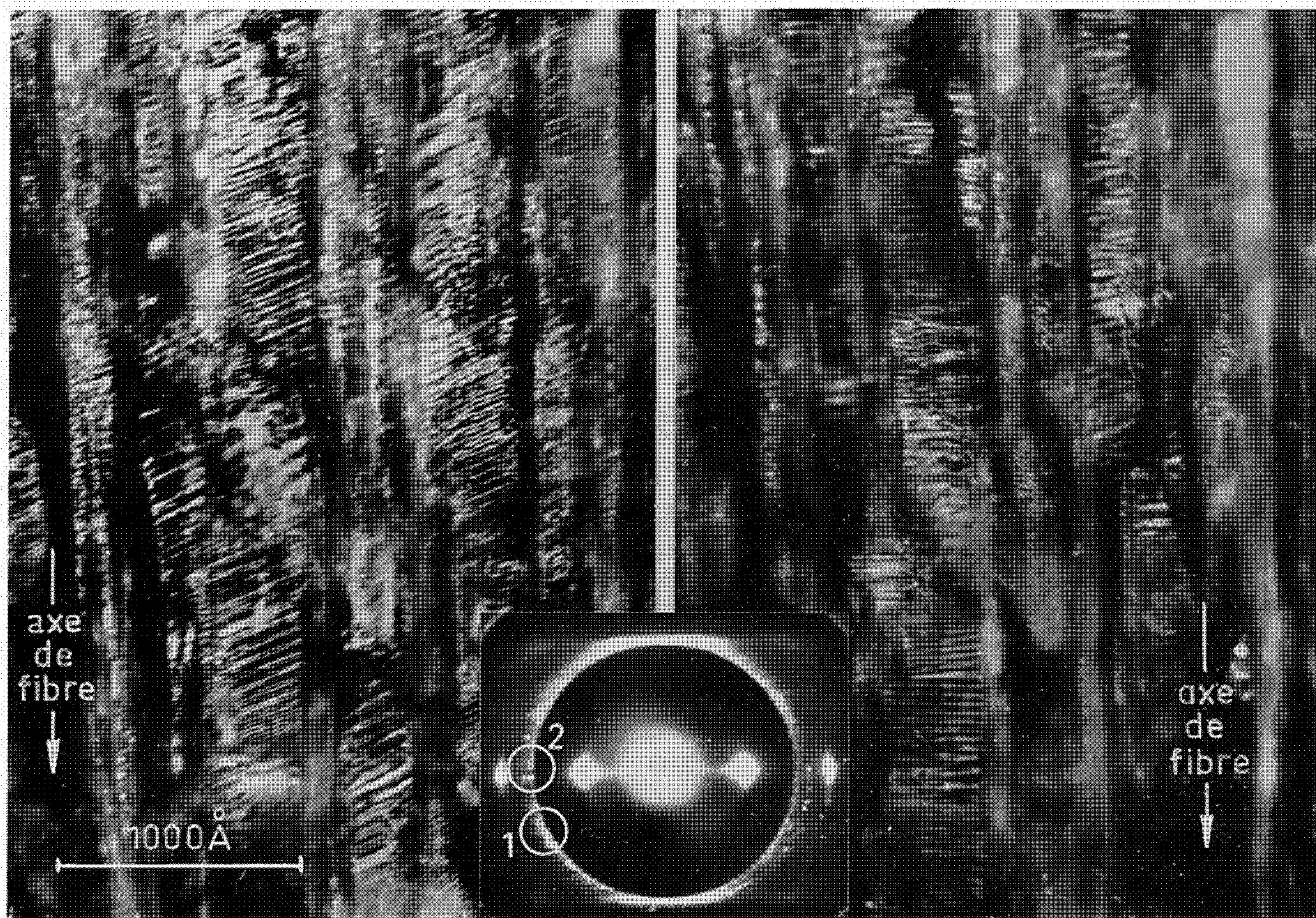
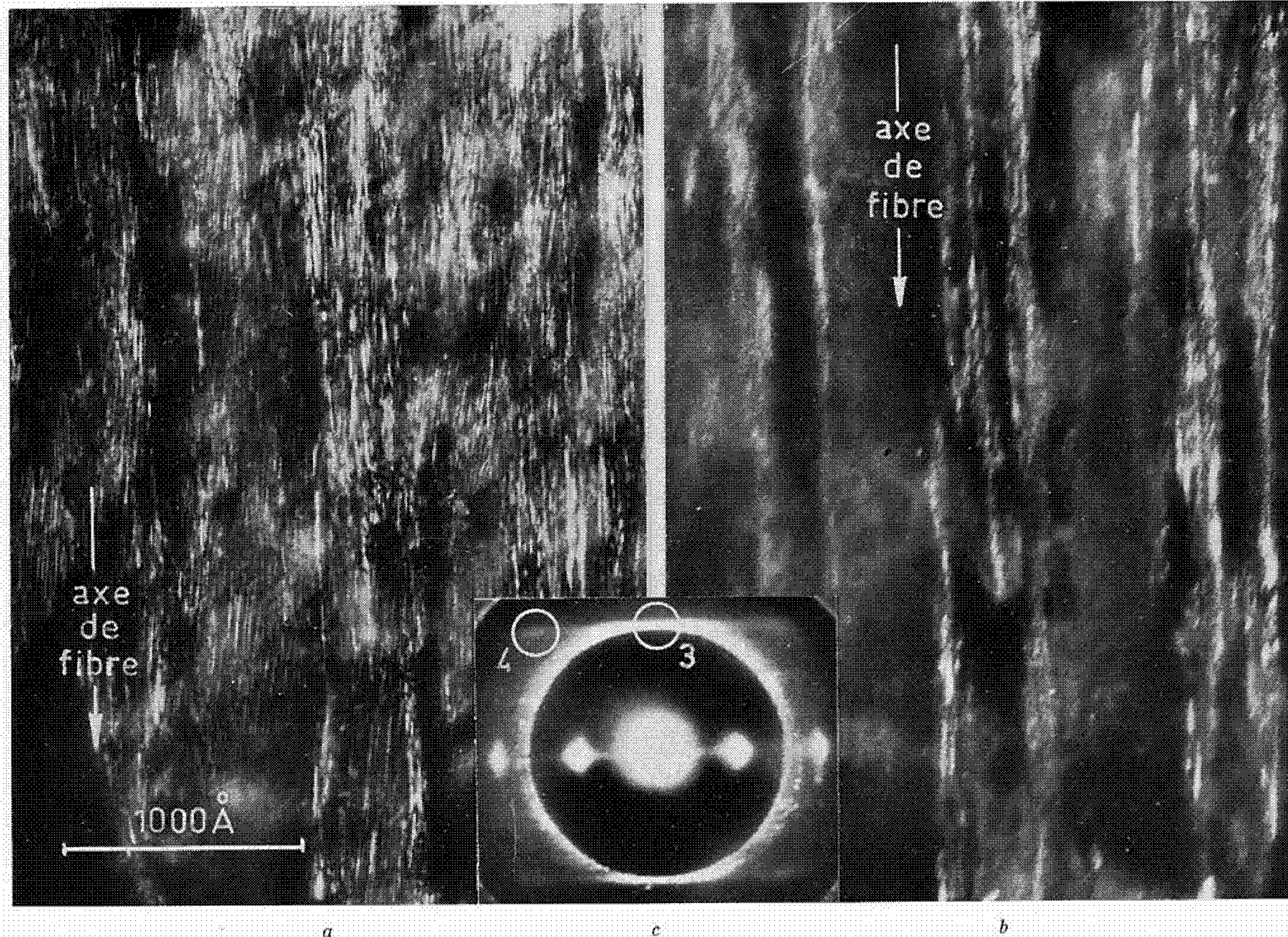


Fig. 2.



a *c* *b*

Fig. 3.



a *c* *b*

Fig. 4.

Fig. 3 *a* et *b*. — Images en fond noir d'une même plage formées en utilisant les régions de l'anneau (10) marquées respectivement 1 et 2 dans *c*.

Fig. 4. — Même plage que figure 3. Les images en fond noir ont été formées en utilisant : (*a*) la région de l'anneau (10) marquée 3 dans *c*; (*b*) la région de l'anneau (10) marquée 4 dans *c*.

de moirés observés confirme l'hypothèse d'un désordre de rotation (structure « turbostratique ») entre les lamelles d'un même empilement. La situation se complique quand la partie de l'anneau d'interférence (10) qui fait un angle nul avec l'axe de fibre est utilisée pour former l'image en fond noir (*fig.* 4 *a*). Dans ce cas toutes les lamelles graphitiques, pourvu qu'elles soient parallèles à l'axe de fibre et que leur axe cristallographique $\vec{a}$ fasse un angle de 30° avec cet axe, participent à la formation de l'image.

Bien qu'en général les fibres de carbone soient essentiellement non graphitiques il peut apparaître, chez certaines d'entre elles traitées à 2 900°C, une modulation des bâtonnets (*hk*) particulièrement visible quand l'orientation préférentielle des lamelles est élevée ([6]).

La diffraction électronique de la figure 1 montre des maximums diffus sur le bâtonnet (10) pour les valeurs impaires de *l* et sur le bâtonnet (11) pour les valeurs paires de *l*; de telles modulations des bâtonnets d'indices $h-k=3n$ et $h-k\neq 3n$ indiquent le développement d'un état intermédiaire entre le désordre turbostratique et un empilement du type AB avec égale probabilité pour les séquences ABA et ABC.

La figure 4 *b* montre une micrographie en fond noir de la même fibre obtenue en utilisant la réflexion (103). Les lamelles graphitiques (séquences d'empilement AB) qui contribuent à la formation de l'interférence (103) à cet endroit de l'espace réciproque sont parallèles à l'axe de fibre et presque parallèles au faisceau d'électrons; leur axe cristallographique $\vec{a}$ fait un angle de 30° avec l'axe de fibre. Des domaines constitués de telles lamelles sont visibles sur la micrographie de la figure 4 *b*. Ces domaines sont plus minces que les empilements de lamelles révélés par le fond noir pris en utilisant la réflexion (002) et leur longueur est de l'ordre de 100 à 400 Å. Leur répartition à l'intérieur de la fibre indique que le début de graphitation apparaît à intervalles irréguliers le long des microfibrilles. Environ trois à sept lamelles participent à ces domaines sur une longueur qui semble être limitée à la partie droite des microfibrilles. Ce dernier point est compréhensible si l'on considère qu'une courbure des lamelles graphitiques détruit la séquence AB.

La microscopie électronique de haute résolution en fond noir a confirmé et complété le modèle précédemment proposé pour la structure des fibres

de carbone. En outre, elle a fourni des informations supplémentaires sur l'arrangement des microfibrilles les unes par rapport aux autres.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) A. FOURDEUX, C. HÉRINCKX, R. PERRET et W. RULAND, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1597.

(2) A. FOURDEUX, R. PERRET et W. RULAND, *Ninth Biennial Conference on Carbon*, Boston, Summary of papers, 1969, p. 159.

(3) W. RULAND, *Conference on Fibres for Composites : Strength, Structure and Siability*, University of Sussex, Brighton, Summary of papers, 1969, p. 10.

(4) D. J. JOHNSON et C. N. TYSON, *J. Phys. D. : Appl. Phys.*, 2, 1969, p. 787.

(5) D. J. JOHNSON et C. N. TYSON, *J. Phys. D. : Appl. Phys.*, 3, 1970, p. 526.

(6) A. FOURDEUX, R. PERRET et W. RULAND, *J. Appl. Crysl.*, 1, 1968, p. 252.

(Union Carbide European Research Associates S. A., 95, rue Gatti-de-Gamond, B-1180, Bruxelles, Belgique.)

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Acétylation de composés aromatiques en présence d'iode. Action de l'anhydride acétique sur l'anisole.* Note (*) de MM. **Patrick Nerisson** et **Bruno Wojtkowiak**, présentée par M. Georges Champetier.

Les réactions d'acylation de composés aromatiques catalysées par les acides de Lewis ont fait l'objet de très nombreuses recherches ([1]); en revanche ces réactions effectuées en présence de catalyseurs iodés ont été très peu étudiées ([2]). Les résultats que nous avons obtenus au laboratoire [([3]), ([4])] ont montré que le rendement dépendait des facteurs suivants :

1. *Nature du composé aromatique :*

— Les halogénobenzènes et le benzène sont très peu réactifs et conduisent à des rendements en arylcétone qui sont négligeables ou nuls.

— Certains composés aromatiques portant un ou plusieurs substituants donneurs d'électrons (CH_3, C_2H_5, R, OR, etc.) réagissent facilement selon la réaction d'acétylation de Friedel de Crafts.

— Les hétérocycles (furanne, thiophène) conduisent avec de bons rendements aux dérivés α-acétylés correspondants.

— Les hétérocycles azotés (pyrrole, N-méthylpyrrole) ainsi que les composés aromatiques qui portent un substituant renfermant un atome d'azote (N, N-diméthylaniline, par exemple) sont réfractaires à ce type de réaction.

2. *Agents acétylants.* — Parmi les trois réactifs que nous avons utilisés (bromure d'acétyle, chlorure d'acétyle, anhydride acétique), l'anhydride acétique est de loin l'agent acétylant le plus actif; dans les réactions avec l'anisole, le rendement passe de 30 à 65 % en remplaçant CH_3COCl par $(CH_3CO)_2O$.

3. *Catalyseurs.* — Nous avons analysé les propriétés catalytiques de I_2, ICl et IBr. Contrairement aux acides de Lewis, ces catalyseurs peuvent être employés en faibles quantité (de l'ordre du centière de mole par litre pour des concentrations en réactifs de 1 mole/l.) Cette seule constatation montre l'intérêt pratique de ces réactions dans la synthèse des aryleétones.

Les catalyseurs cités possèdent également la propriétés de ne pas donner tous les mêmes isomères dans les mêmes proportions ([3]).

4. *Solvants.* — Ces réactions sont très sensibles à la nature du solvant; parmi les solvants utilisés (CCl_4, CS_2, $CHCl_3$, CH_2ClCH_2Cl) le dichloro-1.2-éthane donne les meilleurs résultats.

Les études cinétiques ont montré pour leur part que ces réactions d'acétylation sont très sensibles à la température et au milieu réactionnel.

Nous avons étudié plus spécialement l'acétylation de l'anisole par l'anhydride acétique, catalysée par l'iode, entre 30 et 60°C; cette réaction étant assez lente, il est possible de suivre son évolution avec précision par dosage chromatographique en phase gazeuse ([4]). D'un autre côté la *p*-méthoxyacétophénone est pratiquement le seul produit de la réaction (~98 %), il est obtenu avec un rendement voisin de 65 %.

En considérant les ordres partiels initiaux, on constate que cette réaction est d'ordre un par rapport à l'anisole et d'ordre deux par rapport à l'anhydride et l'iode. Il semble cependant que l'interaction entre l'anhydride et l'iode joue un rôle important dans la cinétique de la réaction. Toute action qui s'oppose à cette interaction ralentit, en effet, la vitesse de la réaction.

Ainsi :

a. un grand excès d'anisole favorisant la formation du complexe avec l'iode n'augmente pas la vitesse de la réaction comme le laisseraient prévoir les résultats cinétiques;

b. la réaction démarre très lentement lorsqu'on introduit $(CH_3CO)_2O$ dans le mélange : anisole, I_2, solvant. En revanche aucun retard n'est observé lorsqu'on verse l'anisole dans le mélange : $(CH_3CO)_2O$, I_2, solvant;

c. la *p*-méthoxyacétophénone, produit de la réaction, peut également se complexer avec l'iode; on observe en effet une diminution de la vitesse de réaction, au fur et à mesure de sa progression, plus rapide que celle attendue d'après les observations faites au départ. La *p*-méthoxyacétophénone captant l'iode, diminue la proportion de catalyseur actif. Ceci est confirmé par les ralentissements observés lors de l'introduction au départ de quantités croissantes d'arylcétone.

Ces divers résultats montrent bien l'importance des interactions moléculaires entre l'iode et les réactifs ou les produits de la réaction dans l'étude du mécanisme de l'acétylation des composés aromatiques. L'iode est en effet un bon accepteur d'électrons ([5]). Par spectrophotométrie ultraviolette, en utilisant la méthode de Rose et Drago ([6]), nous avons déterminé les constantes d'équilibre de formation de ces complexes. L'étude a porté sur la transition $\pi_g \rightarrow \sigma_u$ de l'iode dans le visible. Les résultats obtenus en solution dans CCl_4 sont les suivants :

Complexe.	K_c (l.mole^{-1}).	t (°C).
Anisole-iode	0,42	25
$(CH_3CO)_2O$-iode	0,34	7
	0,32	22
	0,27	32
p-méthoxyacétophénone-iode	1,67	20,3
	1,33	29,4
	1,15	37,7

L'interaction concurrentielle entre l'iode et les trois composés présents dans le milieu réactionnel explique aisément les particularités cinétiques signalées au points *a*, *b*, *c*.

La faiblesse de la constante d'équilibre entre l'iode et le chlorure d'acétyle (ou le bromure d'acétyle) ne nous a pas permis de faire une détermination précise ($K_c \simeq 0,1$) mais elle traduit en revanche le manque de réactivité de cet agent acétylant.

Remarquons encore que la réactivité des composés aromatiques semble évoluer dans le même sens que le maximum d'absorption de leur complexe π avec l'iode :

Composé aromatique....	C_6H_6	*p*-$C_6H_5CH_3$	*o*-$C_6H_5CH_3$	$C_6H_3(CH_3)_3$	$C_6H_5OCH_3$
λ_{max} du complexe (nm)...	292	304	316	332	345

Plus ce maximum est déplacé vers le visible, plus le composé est réactif. Au contraire, les composés donnant par préférence des complexes iodés du type *n* (composés azotés signalés précédemment) ne réagiraient pas selon la réaction de Friedel et Crafts en présence d'iode utilisé comme catalyseur.

En conclusion : Un composé aromatique qui donne avec l'iode un complexe π relativement stable réagit très avantageusement avec un anhydride d'acide carboxylique selon une réaction de Friedel et Crafts pour donner une arylcétone avec un bon rendement. L'interaction entre l'iode et l'agent acétylant semble être déterminante dans la cinétique de ces réactions dont le mécanisme exact reste à établir.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) G. A. OLAH, *Friedel-Crafts and Related Reactions*, 4 volumes, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York, 1963-1965.

(2) P. G. STEVENS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 450-454; H. D. HARTOUCH et A. I. KOSAK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2639-2641; S. CHODROFF et H. C. KLEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1647-1648; I. A. KAYE, H. C. KLEIN et W. J. BURLANT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 745-748; P. H. GORE et J. A. HOSKINS, *J. Chem. Soc.*, octobre 1965, p. 5744-5747; P. LINDA et G. MARINO, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 1739-1745.

(3) J. WAFFLART, *D. E. A.*, Nantes, 1969.

(4) P. NÉRISSON, *D. E. A.*, Nantes, 1970.

(5) R. S. MULLIKEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 811.

(6) N. J. ROSE et R. S. DRAGO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6138-6145.

(Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,
Faculté des Sciences de Nantes,
38, boulevard Michelet,
44-Nantes, Loire-Atlantique.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Mise en évidence d'un effet photoélectrique sur des électrodes d'étain en milieu stanneux.* Note (*) de M. **Alain Jeanne** et Mme **Denise Laforgue-Kantzer**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence pour la première fois d'un effet photoélectrochimique sur une électrode d'étain. On peut distinguer nettement un effet portant sur les phénomènes de diffusion et un effet portant sur les phénomènes de transfert. Ce dernier effet est décrit et les principaux facteurs sont analysés.

L'action de la lumière sur les électrodes n'a été étudiée que depuis une date récente [(1) à (7)]. Les systèmes étudiés sont encore peu nombreux et les phénomènes paraissent complexes [(8), (9)].

Nous donnerons ici les résultats de quelques observations préliminaires sur le système Sn/Sn^{++}.

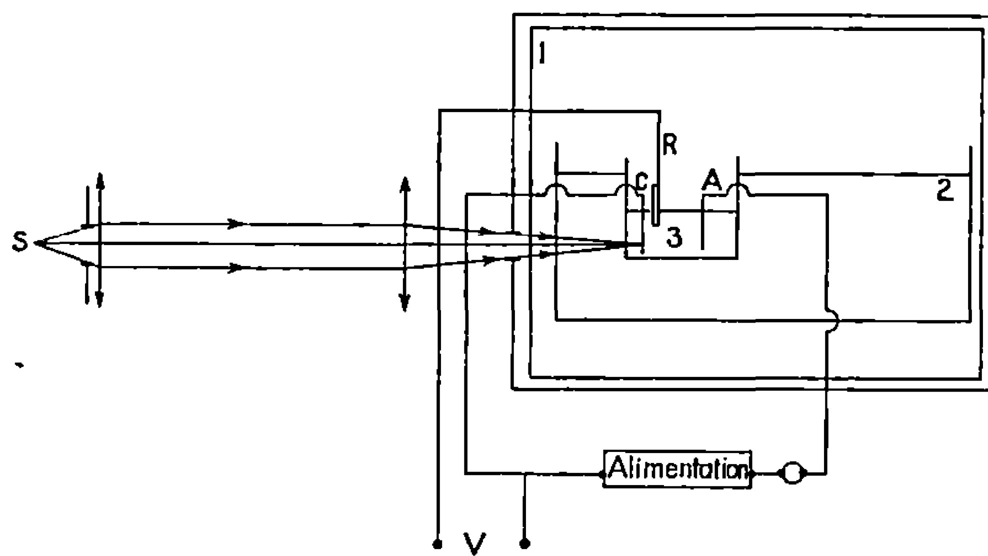


Fig. 1. — Dispositif expérimental.
1, bain d'air; 2, bain d'eau; 3, cellule; C, cathode; A, anode; R, électrode de référence.

1. Dispositif expérimental. — L'ensemble est schématisé sur la figure 1. Les électrodes sont des lames d'étain de pureté 99,9 %, polies manuellement avant chaque expérience. Elles sont en général rectangulaires (10 × 50 mm), d'épaisseur 1 mm. On a aussi utilisé des disques de diamètre 8 mm.

L'électrolyte est constitué de solutions de chlorure $SnCl_2$, 10^{-3}M en milieu phosphorique (pH 0,5) conservées en atmosphère inerte.

Un montage intensiostatique fixe le courant I, à 1 μA près; la surtension cathodique V, mesurée par rapport à une électrode à calomel saturée, est enregistrée et connue à 0,1 mV près.

Une double enceinte thermostatique, à bain d'air (1) et bain d'eau (2) maintient la cellule à température constante et à l'abri de la lumière ambiante.

La cellule (3) et la cuve sont en verre, à faces parallèles.

Un faisceau lumineux, diaphragmé à l'entrée du thermostat (1) peut être focalisé sur l'électrode. Le flux lumineux est variable de 0 à 80 lux. La lumière de la source, de répartition spectrale connue (*fig.* 2), peut être filtrée. Les solutions utilisées n'absorbent pratiquement pas dans ce domaine spectral.

2. Description de l'effet observé. — *a.* Dans une première série d'expériences [10] on a comparé les courbes de surtension cathodique $\text{Log I} = f(V)$ d'une même électrode fonctionnant dans l'obscurité et dans les conditions d'éclairement suivantes : lumière non filtrée, flux

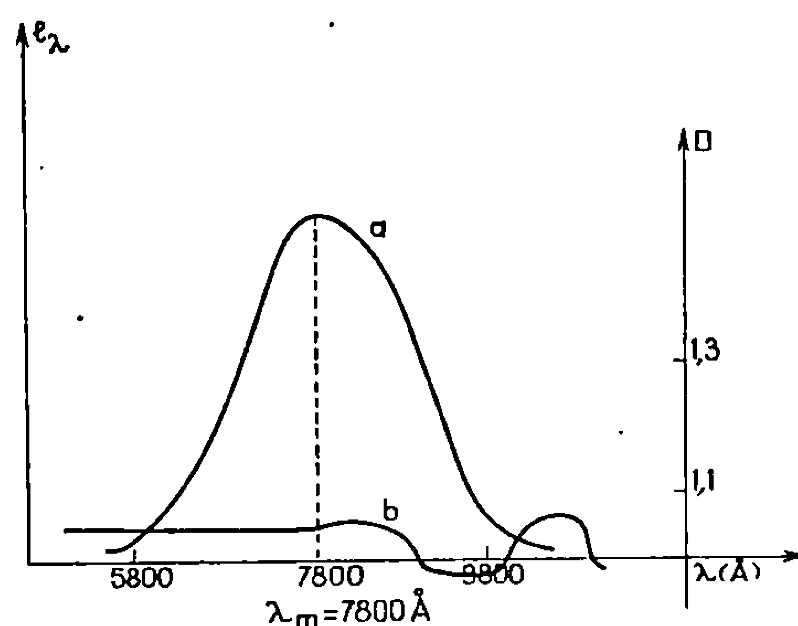


Fig. 2.

(*a*) Répartition spectrale de la lampe.

(*b*) Spectre d'absorption de l'électrolyte.

de 80 lux focalisé en un point de l'électrode. La figure 3 montre les courbes obtenues après correction de diffusion [11]. Les deux courbes pratiquement confondues dans le domaine des très faibles surtensions, présentent un écart qui paraît tendre vers une limite aux surtensions élevées.

Nous avons procédé à quelques vérifications :

Le résultat précédent suggérait une influence importante de la lumière sur les processus de diffusion. Nous avons vérifié qu'il n'y a aucun effet détectable lorsque la solution est seule éclairée, les électrodes étant maintenues dans l'obscurité. L'effet observé est donc bien *localisé au voisinage de l'électrode.*

L'échauffement local dû à la focalisation des rayons lumineux, mesuré avec un thermocouple différentiel fer-constantan, n'excède pas 0,02°C : il ne peut donc être responsable de l'effet observé.

Le seuil photoélectrique de l'étain étant égal à 4,38 eV [12] l'effet observé n'est certainement pas un effet photoémissif pur.

b. Nous avons alors étudié l'établissement du potentiel d'électrode pour différentes valeurs de I, dans des conditions d'éclairement et d'obscurité.

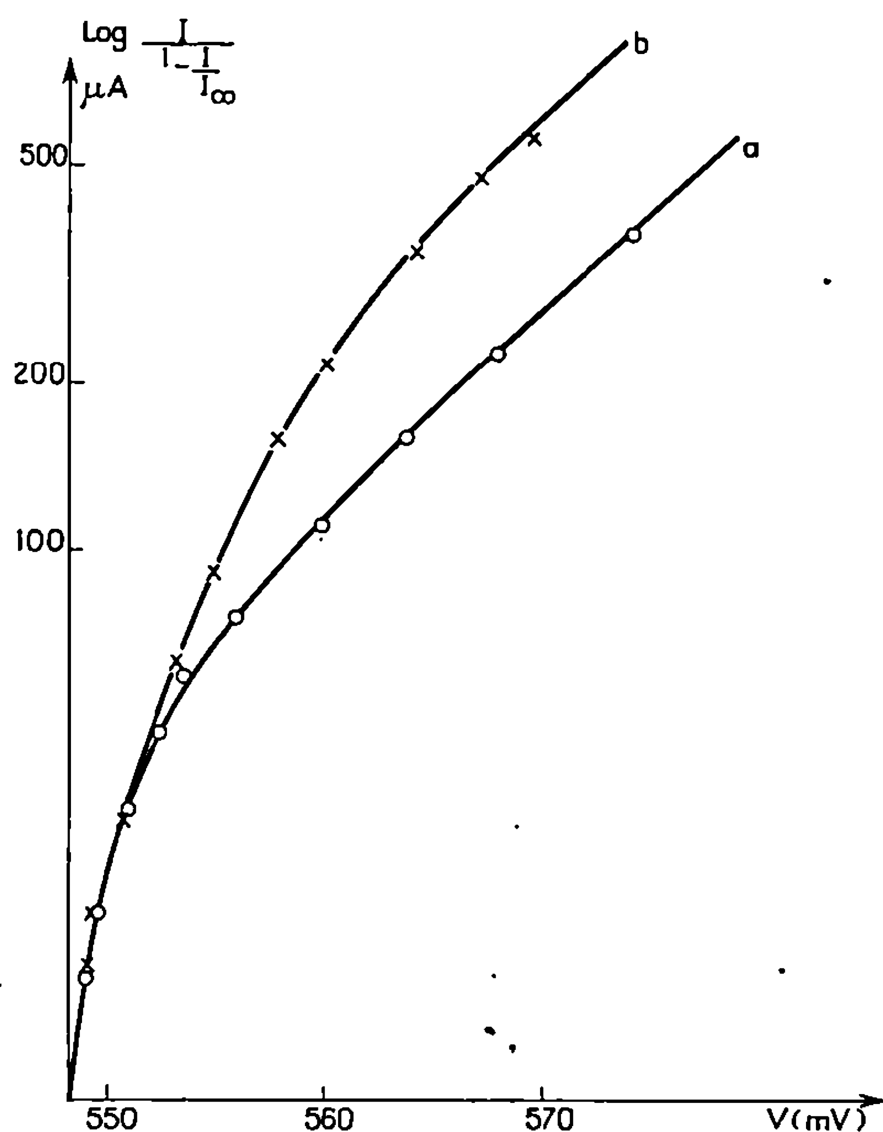


Fig. 3.
(*a*) Électrodes dans l'obscurité. (*b*) Cathode éclairée.

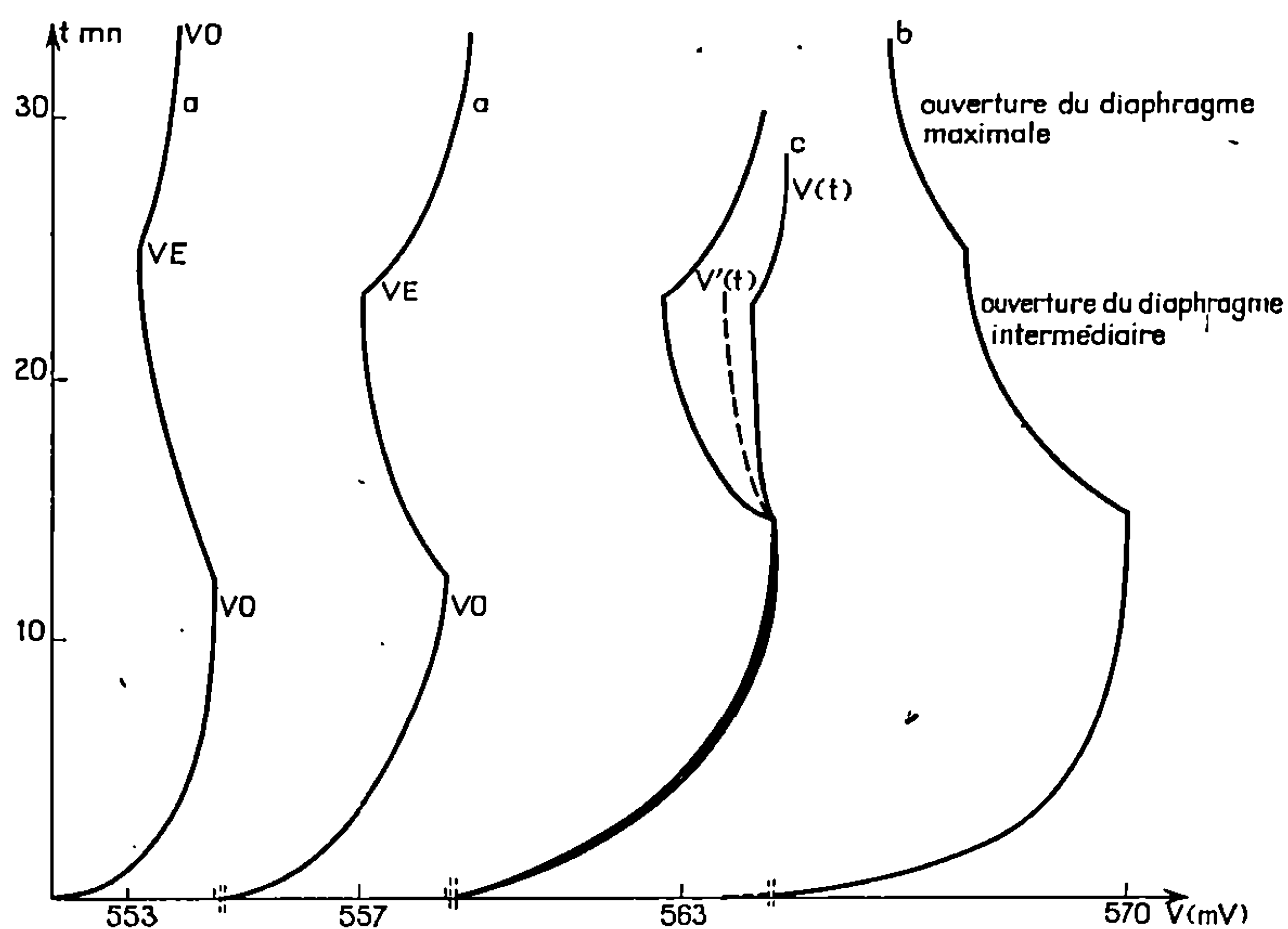


Fig. 4. — Cinétique de l'établissement du potentiel.

On observe trois régimes cinétiques différents correspondant au régime de Tafel, à un régime mixte ([13]), et au régime de diffusion.

Dans cette Note nous nous bornerons à l'étude du premier régime, de Tafel.

Lorsqu'on éclaire la cathode, en maintenant constante l'intensité du courant, son potentiel évolue de la valeur V_0 stable à l'obscurité à une valeur V_E stable dans les conditions d'éclairement. A l'obscurité elle reprend le potentiel V_0. Le phénomène est reproductible (à 0,12 mV près) (*fig.* 4 *a*). La quantité $V = V_E - V_0$ est en accord avec les écarts lus sur la courbe (*fig.* 3), de l'ordre de quelques millivolts pour des surtensions moyennes.

La figure 4 *b* montre que l'effet est d'autant plus grand que le flux lumineux est intense. On vérifie qu'il dépend de l'aire de la surface éclairée, de la surface totale de l'électrode (deux faces de l'électrode actives, ou une seule face). L'effet dépend de la longueur d'onde de la lumière utilisée : la figure 4 *c* montre la courbe $V(t)$ correspondant à une lumière filtrée $\lambda = 5\,750$ Å (bande passante 130 Å), et la courbe $V'(t)$ correspondant à la lumière non filtrée, corrigée du facteur de transmission du filtre.

L'étude des courbes $V(t)$ montre que la cinétique de l'établissement du potentiel est différente en présence ou en absence de lumière. L'analyse de ces cinétiques fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) M. Heyrovsky, *Résumé du Congrès du C.I.T.C.E.*, 1967, p. 101.
(2) M. Heyrovsky, *Proc. Roy. Soc.*, 301, 1967, p. 411.
(3) P. Delahay, *J. Electrochim. Soc.*, 113, 1966, p. 1198.
(4) A. M. Brodskij et Ju. Ja. Gurevic, *Doklady Akadimii Nauk*, 178, 1967, p. 868.
(5) Z. A. Rotenberg, Ju. Ja. Gurevic et Ju. V. Pleskov, *Electrokhimiya*, 4, 1968, p. 1086.
(6) G. C. Barker, A. W. Gardner et D. C. Sammon, *J. Electrochim. Soc.*, 113, 1966, p. 1182.
(7) Ju. Ja. Gurevic, A. M. Brodskij et V. G. Levic, *Electrokhimiya*, 3, 1967, p. 1302.
(8) A. Paquier, Rapport de D. E. A., Reims, 1967.
(9) J. M. Legros, Rapport de D. E. A., Reims, 1969.
(10) A. Jeanne, Rapport de D. E. A., Reims, 1969.
(11) R. Audubert, *Les ions en solution*, P. U. F., Paris, 1955.
(12) Suhrman, *Der lichtelektrische Effekt und seine Anvendungen*, Springer Verlag, 1958.
(13) A. M. Baticle, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 763.

(*Laboratoire d'Électrochimie,*
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse,
51-*Reims, Marne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'inhibition des courants polarographiques par la précipitation d'un sel de mercure à la surface de l'électrode.* Note (*) de MM. LAURENT JULIEN, PIERRE CARTRAUD et Mme MARIE-CLAUDE VEYSSIÈRE, présentée par M. Paul Laffitte.

Le palier inhibé des vagues anodiques de solutions de pentasulfure de sodium présente des caractéristiques qui permettent une étude quantitative du phénomène d'inhibition. Les résultats, relatifs à l'influence de la concentration sur l'évolution des courbes intensité-temps déterminées sur ce palier, sont en accord avec les relations théoriques proposées par E. Laviron et C. Degrand.

Deux modèles théoriques de l'inhibition des courants polarographiques par la précipitation d'un sel de mercure à la surface de l'électrode ont été proposés par E. Laviron et C. Degrand dans le cas d'une réaction électrochimique réversible :

1° La réaction électrochimique est inhibée sur toute surface de l'électrode recouverte par le sel insoluble [(1), (2)];

2° La réaction électrochimique est inhibée uniquement lorsque l'électrode est totalement recouverte par le sel insoluble (3).

Jusqu'à présent, seules les caractéristiques de la vague polarographique inhibée des ions chlorure ont fait l'objet d'une comparaison expérimentale avec les relations théoriques déduites des modèles ci-dessus [(1), (3)]. L'étude, effectuée par les auteurs précédents, a cependant été limitée à l'influence du potentiel sur le maximum des courbes intensité-temps dans la partie ascendante de la vague inhibée. Le palier de cette vague s'étend sur moins de 30 mV, et il se produit, aux potentiels correspondants, une reprise de la réaction à travers le film inhibiteur. Cette reprise de la réaction incompatible avec les hypothèses faites dans le calcul théorique, ne permet pas selon C. Degrand une étude quantitative du phénomène d'inhibition (3).

Les polarogrammes anodiques de solutions de pentasulfure de sodium montrent un palier inhibé qui permet d'établir une comparaison avec les relations théoriques proposées par E. Laviron et C. Degrand. La vague, due à la formation de sulfure mercurique insoluble, se dédouble par élévation de la concentration, et le palier le plus négatif résultant de ce dédoublement présente les caractéristiques habituelles des paliers inhibés. Ce palier s'étend sur plus de 150 mV et les courbes intensité-temps qui lui correspondent, ne sont pas affectées par la reprise de la réaction électrochimique à travers le film inhibiteur.

En effet, quel que soit le modèle considéré, le film inhibiteur recouvre totalement l'électrode pour une concentration suffisante et l'intensité devient alors proportionnelle à la vitesse d'accroissement de la surface de l'électrode.

Il en résulte, en l'absence de réaction à travers le film, une décroissance de l'intensité suivant la puissance — 1/3 du temps, décroissance que nous observons sur les courbes expérimentales déterminées à forte concentration (7.10^{-4} mole.l^{-1}).

Nous avons étudié l'influence de la concentration sur les courbes intensité-temps, pour les concentrations comprises entre 10^{-4} et 3.10^{-4} mole.l^{-1}. Dans ce domaine de concentration, l'intensité croît d'abord jusqu'à une valeur maximale i_m, atteinte au temps t_m, puis décroît. Comme dans le cas

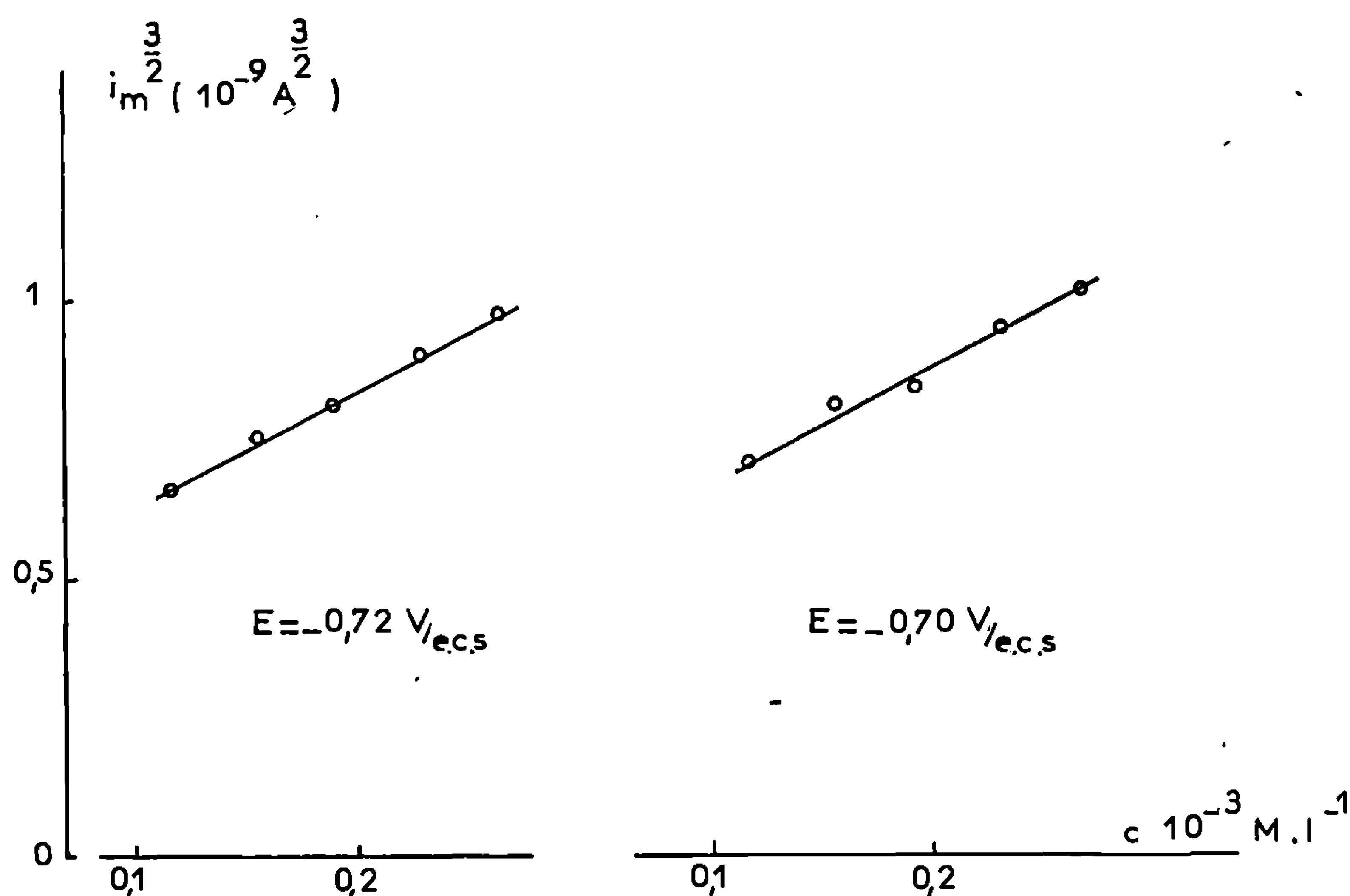


Fig. 1. — Influence de la concentration sur le maximum des courbes intensité-temps.

des ions chlorure, nous n'observons pas la discontinuité prévue par le deuxième modèle au temps t_m.

Selon les deux modèles, la quantité $i_m^{3/2}$ doit être proportionnelle à la concentration. La figure 1 montre que nos résultats expérimentaux confirment cette évolution théorique lorsque la quantité $i_m^{3/2}$ est déterminée sur le palier inhibé. Nous avons observé, d'autre part, que le temps t_m est

TABLEAU.

C.10^3 (mole.l^{-1}).	E = − 0,70 V/e.c.s. i_m (μA).	t_m (s).	$i_m . t_m^{1/3}$.	E = − 0,72 V/e.c.s. i_m (μA).	t_m (s).	$i_m . t_m^{1/3}$.
0,155	0,86	2,10	1,10	0,82	2,00	1,03
0,192	0,88	1,50	1,00	0,86	1,25	0,93
0,229	0,95	1,10	0,99	0,98	1,00	0,98
0,265	1,00	0,80	0,93	1,09	0,70	0,98
0,300	1,22	0,50	0,97	1,19	0,50	0,94

inversement proportionnel au carré de la concentration ainsi qu'il est prévu par les relations théoriques. De la proportionnalité des quantités $i_m^{3/2}$ et $t_m^{-1/2}$ avec la concentration, on en déduit que le produit $i_m . t_m^{1/3}$ doit être indépendant de la concentration C, relation qui est vérifiée par les résultats présentés sur le tableau.

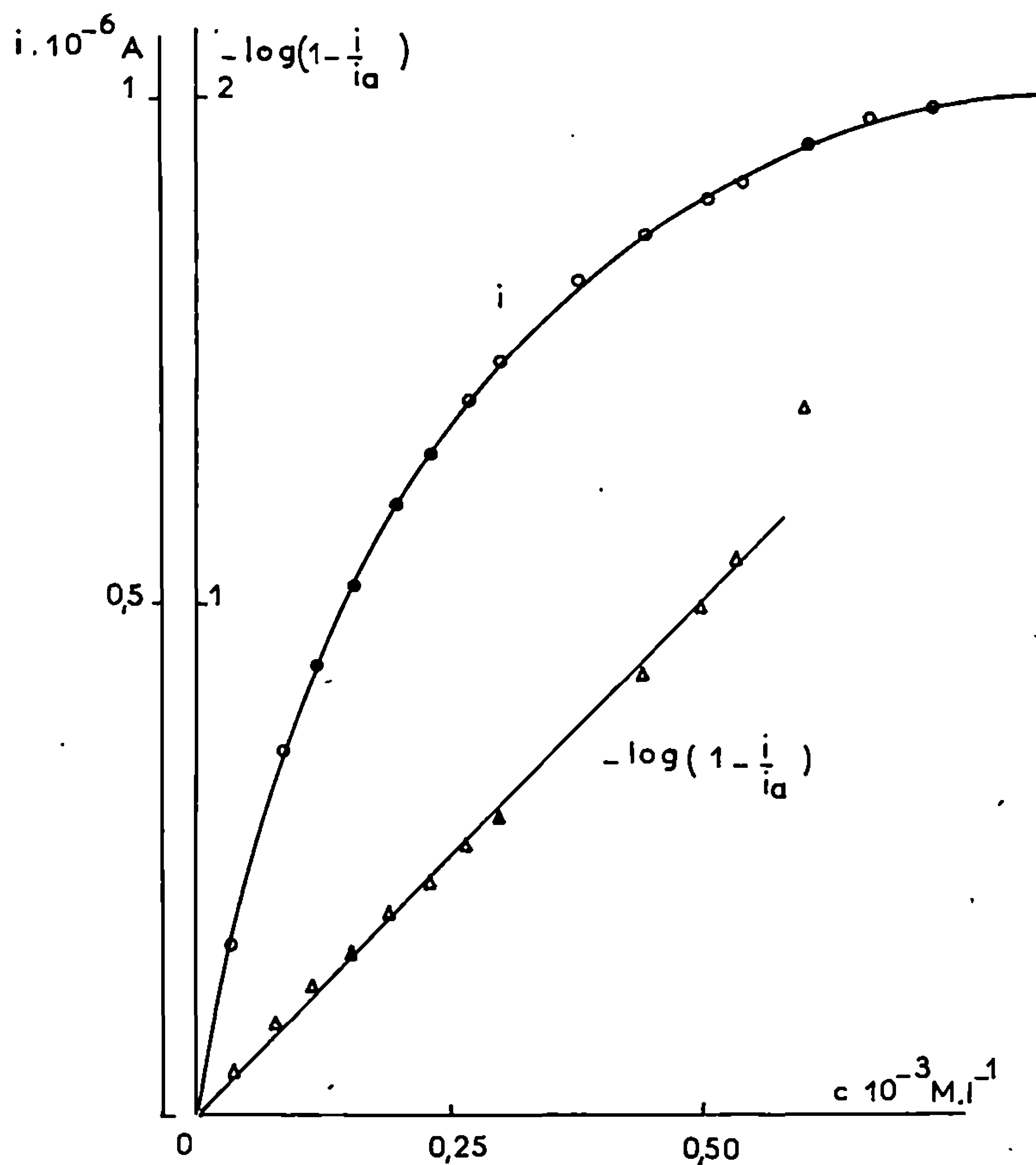


Fig. 2. — Influence de la concentration sur l'intensité moyenne du palier inhibé.

Comme les deux modèles proposés impliquent les mêmes variations des grandeurs i_m et t_m avec la concentration, les résultats ci-dessus qui confirment les relations théoriques, ne permettent pas une distinction expérimentale entre les deux modèles. Il est probable, ainsi que l'a supposé C. Degrand dans le cas des ions chlorure, que l'inhibition s'effectue plus progressivement que ne le prévoit le second modèle par la formation à la surface de l'électrode de zones compactes de sel insoluble avant le recouvrement total de l'électrode. Cette hypothèse paraît en accord avec l'évolution de la hauteur du palier avec la concentration. Nous observons d'ailleurs sur la figure 2 une évolution progressive du courant moyen $\bar{i}$ qui paraît incompatible avec l'inhibition brusque impliquée par le second modèle.

En désignant par $\bar{i}_a$ la valeur limite de l'intensité mesurée sur le palier inhibé, nous trouvons que la quantité $-\log(1-\bar{i}/\bar{i}_a)$ est sensiblement proportionnelle à la concentration. Nous nous proposons de justifier cette relation empirique dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) E. Laviron et C. Degrand, *Proceed. IIId International Congress of Polarography*, Southampton, 1964, p. 337.

(2) E. Laviron et C. Degrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2194.

(3) C. Degrand, *Thèse*, Dijon, 1970, p. 15 et 32.

(*Laboratoire de Chimie minérale et de Cinétique chimique, Faculté des Sciences, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86-Poitiers, Vienne.*)

PHOTOCHIMIE. — *Photolyse-éclair de* $PSBr_3$. Note (*) de MM. **Jacques Malicet**, **Jean-Claude Prudhomme** et **Jacques Mongin**, présentée par M. Georges Champetier.

La photolyse par éclairs d'un mélange gazeux de $PSBr_3$ et d'argon a permis de mettre en évidence un spectre d'absorption comportant deux systèmes de bandes, dont l'un est nouveau.

Conditions expérimentales. — L'appareil avec lequel nous avons réalisé la photolyse par éclairs du mélange gazeux de $PSBr_3$ et d'argon est le même que celui utilisé lors de la photolyse de $PSCl_3$ (1).

Les enregistrements spectroscopiques ont été réalisés avec un spectrographe à réseaux « Hilger » du type Jaco-Ebert de 3,4 m de distance focale donnant respectivement dans les deux premiers ordres du réseau utilisé une dispersion inverse moyenne de 5,1 et 10,2 Å/mm. Un certain nombre de conditions expérimentales identiques ont été réalisées pour obtenir les deux systèmes, à savoir :

— ouverture de la fente du spectrographe : 50 μ;

— pression du mélange $PSBr_3$ + argon dans la chambre à réactions : 400 mm de mercure;

— pression d'argon dans les flashes photolytique et spectroscopique : 60 mm de mercure;

— énergie du flash spectroscopique : 200 J.

Le spectre de référence a été obtenu avec une cathode creuse, et les mesures effectuées à l'aide d'un comparateur photoélectrique donnant une précision de $\pm$ 0,05 cm^{-1} (2).

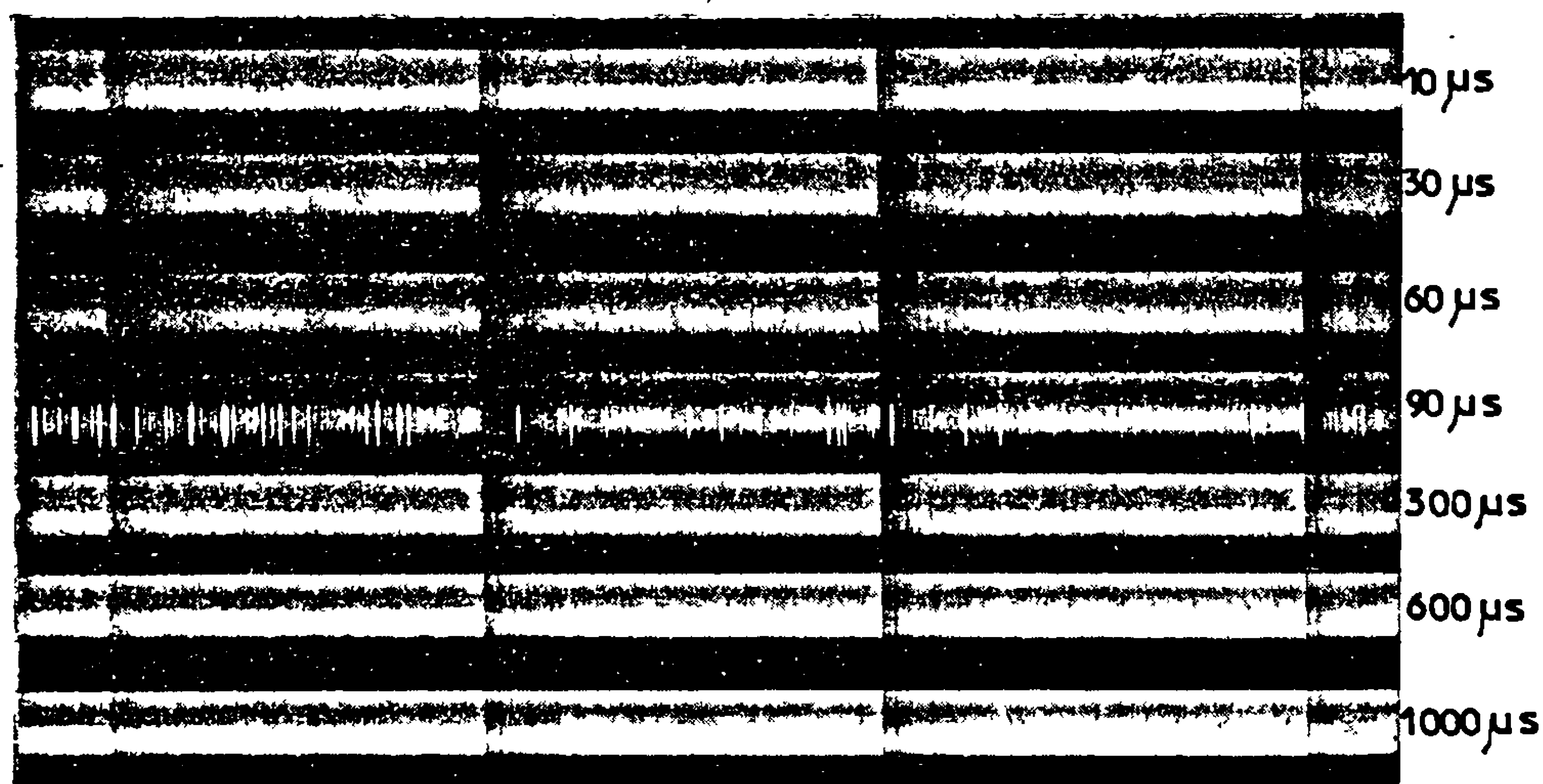
Observations et discussion. — 1. *Domaine spectral* 5150-5 770 Å. — Un premier spectre d'absorption d'intensité très faible, mais cependant bien résolu a été mis en évidence dans le domaine spectral 5 150-5 770 Å. Observé sous une dispersion inverse de 10 Å/mm et dans des conditions expérimentales moyennes (énergie lumineuse dissipée par le flash photolytique égale à 4 000 J, longueur du chemin optique à l'intérieur de la chambre à réactions égale à 16 m), ce spectre apparaît comme constitué d'une multitude de raies de rotation d'intensité très faible et sans ordre apparent.

L'étude de la durée de vie du radical responsable de cette absorption, réalisée en faisant varier les intervalles de temps qui séparent les deux flashes, nous amène aux constatations suivantes : le système apparaît dès 50 μs, présente un maximum d'intensité pour 80 μs et persiste encore après un décalage de la ligne à retard de l'ordre de la milliseconde, ce qui nous permet de penser qu'il s'agit d'un radical stable.

Du fait de la faible intensité du spectre d'absorption et de l'absence de têtes de bandes marquées, il nous a été impossible à ce stade de notre étude d'effectuer des lectures au comparateur photoélectrique et d'identifier le radical.

Ceci nous a conduits à revoir nos conditions expérimentales et à utiliser notre appareil de flash photolyse au maximum de ses performances tant au point de vue optique qu'énergétique.

Le chemin d'absorption a été porté de 16 à 40 m. Pour une telle longueur, un réglage très minutieux est nécessaire et il devient pratiquement impos-



Système 3 695-4 160 Å.

sible de dépasser cette limite sans risque de déréglage des miroirs à réflexions multiples en cours de manipulation.

L'énergie lumineuse dissipée par le flash photolytique a été portée à 6 500 J, énergie qui correspond à la tension maximale des condensateurs.

En nous plaçant dans ces conditions optimales, en fixant la ligne à retard à 80 μs, nous avons pu réaliser des enregistrements sous 10 et 5 Å/mm avec un contraste suffisant pour en permettre l'étude.

Ce spectre se compose d'une quarantaine de bandes, toutes dégradées vers le rouge, dont les têtes restent cependant légèrement diffuses. La lecture de celles-ci nous a permis de dresser un schéma vibrationnel et d'identifier la nature de l'émetteur : il s'agit du système $^3\Pi_{0u^+}$-$^1\Sigma_g^+$ de la molécule Br_2 (3) dont nous avons mis en évidence les progressions $v'' = 1$ et $v'' = 2$ pour les v' allant respectivement de 13 à 27 et de 13 à 24.

La présence d'un grand nombre de raies de rotation s'explique très bien par le fait qu'il existe deux isotopes du brome, ^{70}Br et ^{81}Br, en quantité pratiquement égale. La molécule étant symétrique, nous avons donc

trois radicaux ($^{79}Br - ^{81}Br$, $^{81}Br - ^{81}Br$ et $^{79}Br - ^{79}Br$) responsables de l'absorption.

Ceci, associé à une structure rotationnelle très serrée (B_v petits) et à un certain recouvrement des bandes, concourt à donner au spectre un aspect complexe.

2. *Domaine spectral* 3 695-4 160 Å. — Un deuxième système situé dans le domaine 3 695-4 160 Å a été mis en évidence. Ce système a été enregistré sur plaque « Kodak » type I.O., avec un chemin optique de 16 m, une énergie dissipée par le flash photolytique de 4 000 J et un décalage de 90 μs entre les deux flashes.

Ce système, assez intense, comporte six bandes dégradées vers le rouge dont les trois premières présentent quatre têtes très nettes, les trois autres ayant un aspect légèrement plus diffus.

TABLEAU.

	v''	
v'.	0.	ΔG exp.
0	24 122	
		604
1	24 726	
		595
2	25 321	
		586
3	25 907	
		574
4	26 481	
		566
5	27 047	

$\omega'_e = 613 \text{ cm}^{-1}$, $\omega'_e x'_e = 4,5 \text{ cm}^{-1}$.

Les nombres d'onde correspondant à ces têtes de bandes ont été intégrés dans le schéma vibrationnel ci-dessus (tableau). Ce schéma a été dressé dans l'hypothèse vraisemblable d'une progression $v'' = 0$, dont la première bande observée correspondrait à $v' = 0$.

Comme pour le système précédent, nous avons effectué une variation de la ligne à retard, en vue d'étudier la stabilité du radical.

Le système apparaît entre 10 μs et 1 ms et présente un maximum d'intensité pour 90 μs (*voir* spectre), ce qui nous laisse à penser qu'il s'agit là encore d'un radical relativement stable.

Tous les essais qui ont été faits pour inclure ces bandes dans un schéma vibrationnel connu, se sont révélés négatifs.

En vue d'identifier la nature du radical, nous avons alors effectué la flash photolyse de produits analogues, en substituant le chlore au brome et l'oxygène au soufre ($PSCl_3$ et $POBr_3$). Les spectres ainsi obtenus diffèrent tous du spectre initial.

Ceci implique donc la présence d'atomes de soufre et de brome dans le radical responsable de cette absorption. En outre, par comparaison avec les constantes de vibration, et les durées de vie des radicaux ClO, BrO et SCl,

nous pouvons exclure le radical diatomique SBr. Reste donc les radicaux polyatomiques PSBr, $PSBr_2$ et SBr_2.

L'analyse rotationnelle, d'une part et l'examen des déplacements isotropique (^{79}Br, ^{81}Br) d'autre part, nous permettront de lever cette incertitude.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) J. C. Prudhomme, J. Mongin, J. Malicet et H. Guenebaut, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 31.

(2) Da Paz, *Thèse*, C. N. A. M., 1970.

(3) W. G. Brown, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 1179-1186.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie physique,
moulin de la Housse,
51-*Reims, Marne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude cinétique de la transformation isotherme de la martensite au cours du vieillissement d'un alliage ternaire à* 76 % Fe, 19 % Ni *et* 5 % Mo. Note (*) de M. **Raymond Courrier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de revenus effectués entre 420 et 570°C, un précipité cohérent avec la matrice apparaît puis, presque simultanément, l'austénite se forme aux interfaces comme dans Fe-Ni (1). Pour la précipitation l'exposant *n* de J. et M. vaut 2/3 aux basses températures et entre 1,00 et 1,60 à partir de 480°C. Il est voisin de 0,90 pour la formation d'austénite. Le précipité perd sa cohérence à partir d'une taille de 200 Å.

Nous préparons un alliage ternaire Fe-Ni-Mo de teneurs pondérales 19,4 % Ni et 5,0 % Mo. Les métaux d'élaboration ont une pureté de 99,98 %. La fusion est effectuée au four à arc sous 400 Torr d'argon. On usine des échantillons dilatométriques cylindriques de 3,5 mm de

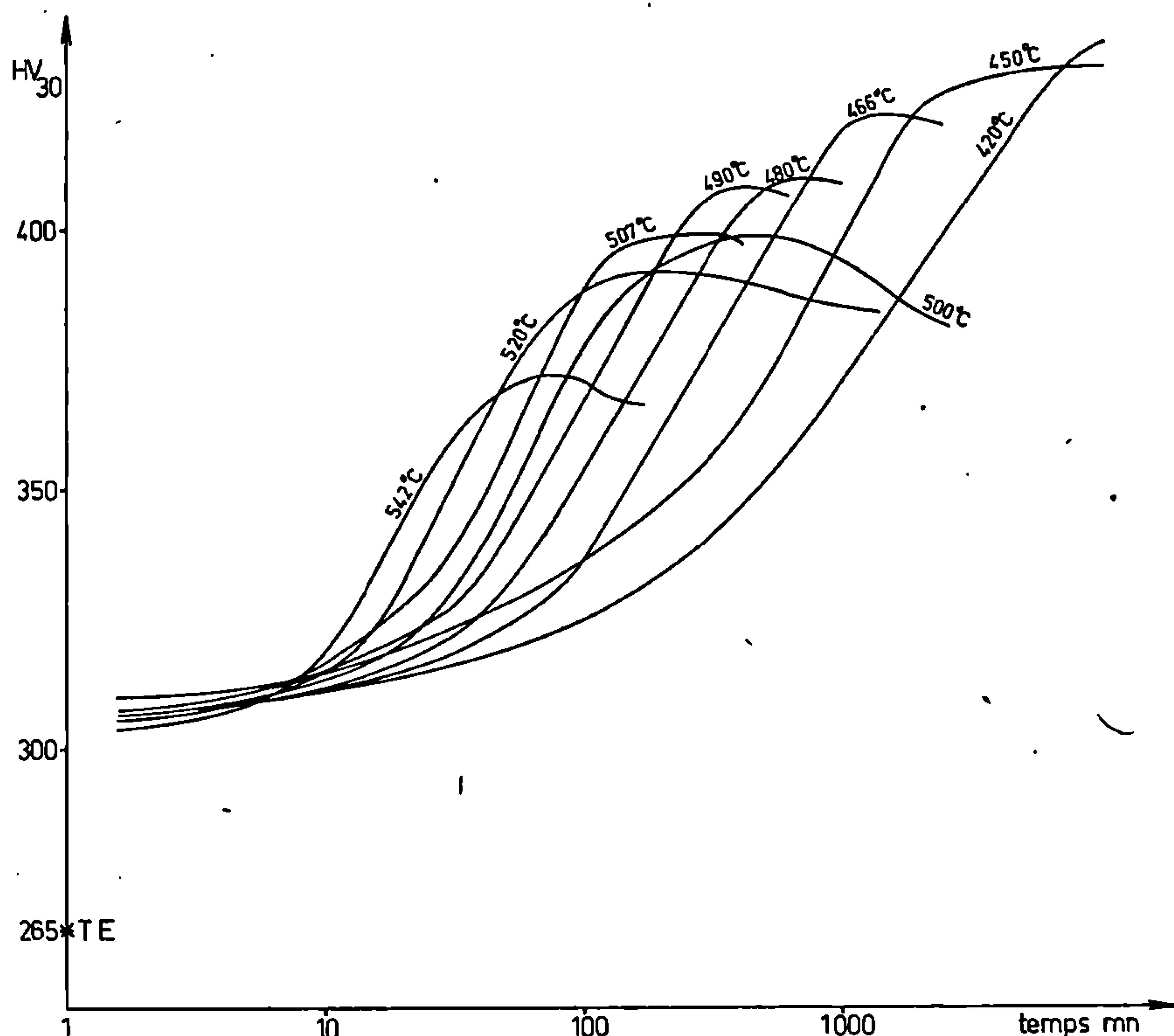


Fig. 1. — Variations de la dureté $H_{V_{30}}$ de l'alliage Fe-Ni-Mo trempé et revenu à différentes températures en fonction du logarithme du temps. T. E. représente la dureté de l'échantillon après trempe dans l'eau.

diamètre et 30 mm de hauteur et des plaquettes de 2 à 3 mm d'épaisseur dans le lingot homogénéisé.

Le traitement thermique initial comprend un recuit d'austénitisation de 30 mn à 850°C suivi d'une trempe dans l'eau. Cette dernière donne

une martensite α', sursaturée, de dureté faible ($H_{V_{30}} \simeq 265$ kg/mm²). Un revenu isotherme élève rapidement la dureté par formation de précipités dans la matrice. Presque en même temps, de l'austénite se développe aux interfaces α'/α'. Nous avons suivi la cinétique de précipitation à l'aide de mesures de dureté qui sont beaucoup plus sensibles à ce phénomène qu'à la formation d'austénite. A l'opposé, pour observer la ciné-

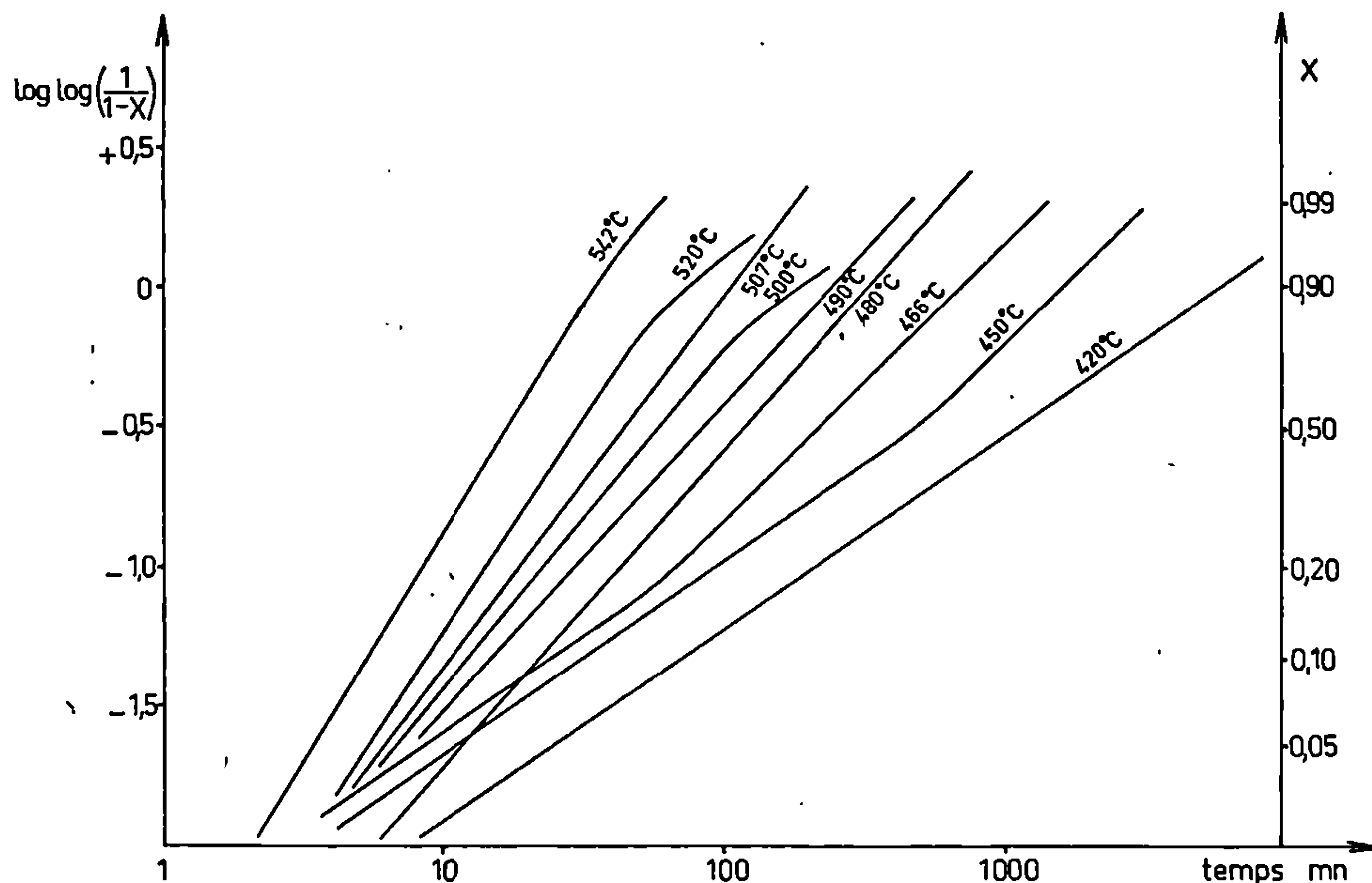


Fig. 2. — Représentation logarithmique des courbes de dureté de la figure 1. log log $1/(1-x)$ est donné en fonction de log t.

tique de fin de formation de l'austénite, nous avons utilisé la dilatométrie. Nous sommes ainsi parvenu à séparer pratiquement les deux phénomènes; d'une part dans la zone de variations rapides de la dureté, d'autre part dans le domaine des temps élevés où la formation d'austénite prédomine. Les essais de dureté Vickers $H_{V_{30}}$ sur surfaces polies sous courant d'eau jusqu'au papier abrasif paraffiné nº 600 sont reproductibles, ce qui témoigne de l'uniformité de la précipitation à l'échelle macroscopique.

Pour toutes les températures de revenu, $H_{V_{30}}$ fait un saut brutal de 265 à 310 kg/mm² environ (*fig.* 1), sans qu'aucun précipité ne soit discernable au microscope électronique. Nous prenons donc l'ordonnée du palier d'incubation (*fig.* 1) comme valeur initiale H_0 de H_V. La valeur finale H_M est l'ordonnée du maximum de chaque courbe (*fig.* 1) auquel la formation d'austénite est pratiquement négligeable. A l'instant t l'avancement x de la précipitation peut être représenté assez fidèlement par

$$x = \frac{H_t - H_0}{H_M - H_0}.$$

La figure 2 montre que la précipitation obéit à l'équation de Johnson et Mehl (J. et M.) (2)

$$x = 1 - \exp - (kt)^n,$$

avec les valeurs suivantes de n : pour 420°C, 0,68; pour 450°C, 0,68 et 0,96; pour 466°C, 0,70 et 1,00; pour 480°C, 1,10; pour 490°C, 1,10; pour 500°C, 1,20; pour 507°C, 1,32; pour 520°C, 1,50; pour 542°C, 1,60.

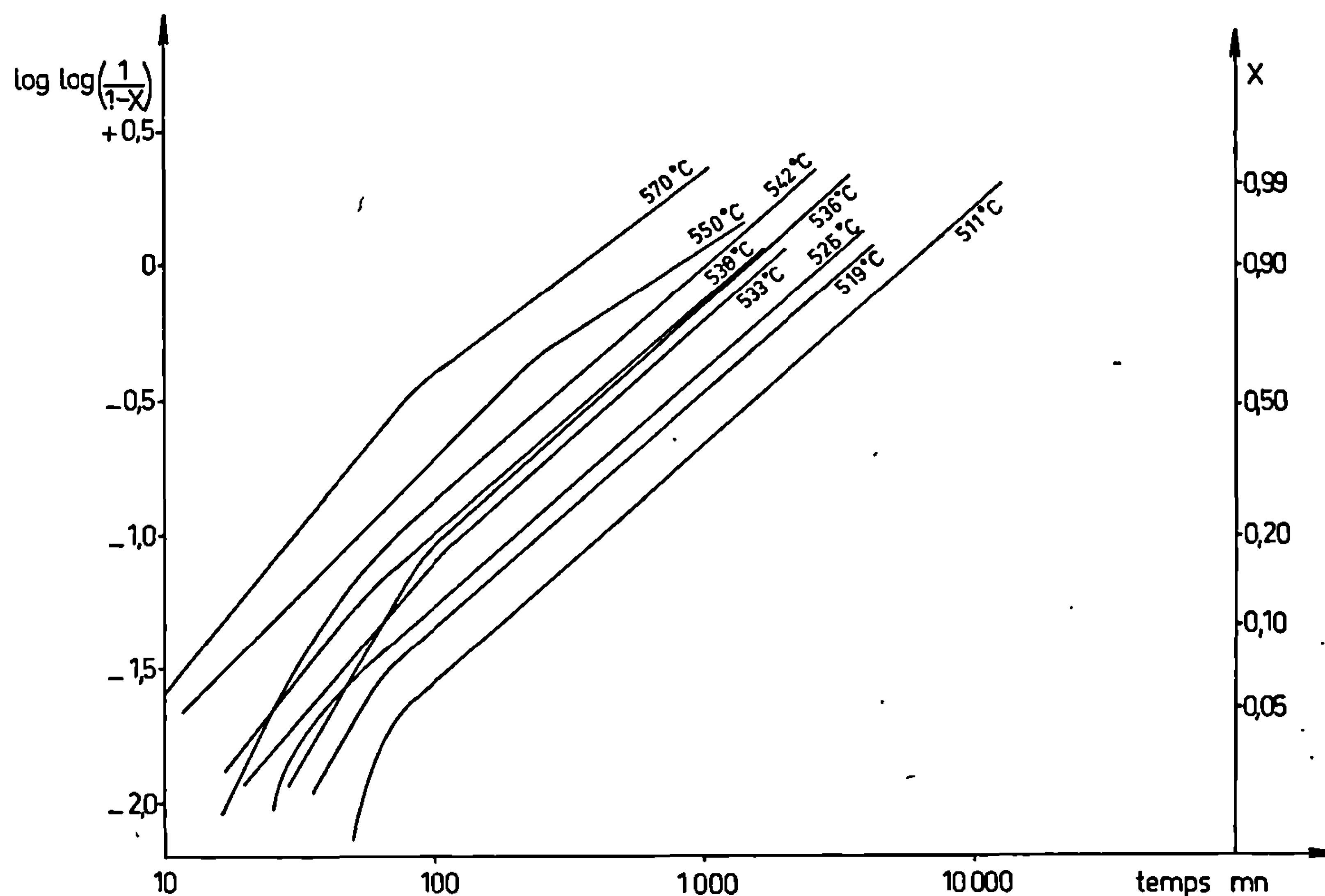


Fig. 3. — Représentation de log log $1/(1 - x)$ en fonction de logt pour la transformation $\alpha' \rightarrow \gamma + \alpha$ étudiée par dilatométrie isotherme.

On voit qu'aux températures inférieures à 450°C, n est de l'ordre de 2/3 alors qu'entre 450 et 540°C il croît de 1,00 à 1,60 environ. Vers 450°C, on obtient en réalité deux valeurs de n, l'une voisine de 2/3 et l'autre de 1.

Explication de la Planche.

Fig. 4. — Micrographies électroniques sur lames minces. Évolution structurale de la martensite α' au cours de traitements thermiques de vieillissement à différentes températures.

(*a*) Revenu de 20 h à 480°C;
(*b*) Revenu de 50 h à 480°C;
(*c*) Revenu de 63 h à 510°C.

L'austénite apparaît sous forme d'aiguilles orientées par rapport à la matrice. Les précipités sont répartis uniformément dans l'échantillon; ils ont une forme sphérique ou discoïde.

(*d*) Revenu de 50 h à 480°C.

Le fond noir met en évidence les particules de précipité qui sont cohérentes avec la matrice.

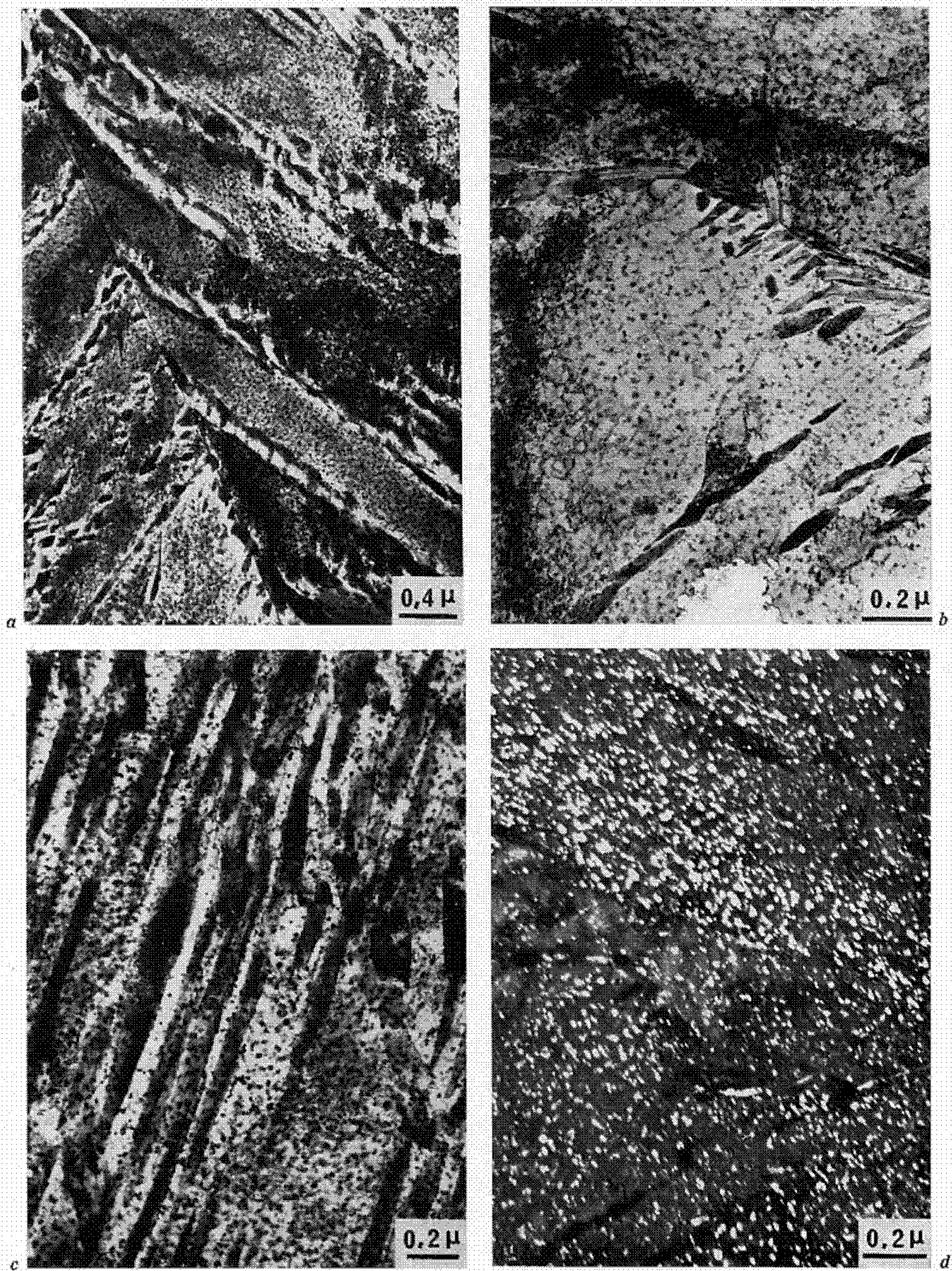


Fig. 4.

Au début de la précipitation, la germination serait localisée sur les dislocations [(3), (4)]. Ensuite on aurait une croissance contrôlée par la diffusion à partir de particules de volume initial non négligeable (4). Par résistométrie à chaud, Mlle C. Servant constate que la courbe expérimentale traduisant la précipitation dans un alliage Fe-20,49 Ni-5,36 Mo est décrite par une seule équation du type J. et M. avec $0,8 < n < 2$ (5).

Les figures 4 *a*, *b* et *c* représentent trois stades différents de la précipitation. La cohérence des particules de précipité avec la matrice est démontrée par l'examen en fond noir de Bragg (*fig.* 4 *d*). Elle est totale tant que la taille de ces particules ne dépasse pas 200 Å.

Nous avons suivi la cinétique de formation de l'austénite par dilatométrie isotherme. La figure 3 représente les variations de log log $1/(1-x)$ en fonction de log t pour des températures comprises entre 510 et 570°C. Le début de la courbe est perturbé par la formation des précipités. La loi de J. et M. est suivie pour des durées de revenu supérieures à 100 mn et pour des températures inférieures à 550°C. L'exposant n est voisin de 0,90 et s'identifie à la valeur observée dans le binaire Fe-15 % Ni (1). L'équation d'Austin-Rickett (6) :

$$x = (k't)^{n'}(1-x)$$

représente mieux la cinétique aux températures supérieures à 550°C.

L'énergie d'activation relative à la formation de l'austénite est voisine de 69 kcal/at-g, valeur légèrement supérieure à celle que l'on observe dans l'alliage binaire Fe-15 % Ni.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) R. Courrier, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1167.
(2) W. A. Johnson et R. F. Mehl, *Trans. A. I. M. E.*, 135, 1939, p. 416.
(3) A. H. Cottrell et B. A. Bilby, *Proc. Phys. Soc.*, A, 62, 1949, p. 49.
(4) J. W. Christian, *The theory of transformation in metals and alloys*, Pergamon Press, 1965, p. 489.
(5) Mlle C. Servant, G. Maeder, G. Cizeron et P. Lacombe, Communication n° 82, Journées Métallurgiques d'Automne (S. F. M.), Paris, 1970.
(6) J. B. Austin et R. L. Rickett, *Trans. A. I. M. E.*, 135, 1939, p. 396.

(Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, associée au C. N. R. S. sous le n° 26, Groupe de Métallurgie, E.N.S.M.I.M., Parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Action d'un plasma haute fréquence sur la surface d'un métal.* Note (*) de M. CLAUDE TRICHÉ, présentée par M. Paul Laffitte.

On sait que la structure métallographique d'un alliage peut apparaître sous l'action d'un plasma haute fréquence à faible puissance. Le spectre d'émission de la décharge dans l'air à la pression atmosphérique est alors constitué par des bandes de l'azote (N_2 et N_2^+) et des raies atomiques de l'oxygène; en milieu confiné apparaît la couleur jaune caractéristique de NO_2. L'apparition de la structure paraît donc être liée à une action superficielle des radicaux ou atomes du plasma sur la surface métallique.

Rappelons d'abord les résultats obtenus :

1° Dans une première série d'expérienees, on a montré qu'une décharge haute fréquence, à la pression atmosphérique, entre une électrode auxiliaire et la surface polie d'un alliage peut faire apparaître la structure métallographique, si l'alliage est recouvert d'une couche d'électrolyte [(1), (2)].

2° La même expérience effectuée en utilisant la décharge d'un condensateur montre que la structure n'apparaît que si la surface est anodique (3). Cette constatation paraît indiquer qu'une attaque par décharge d'un condensateur peut être rapprochée de l'attaque électrolytique. Cependant elle en diffère, car la tension utilisée (300 V) est élevée et le temps d'attaque très court (300 μs); il s'agit vraisemblablement d'une attaque par des radicaux formés pendant la décharge.

3° On peut obtenir, sans électrolyte, dans l'air à la pression atmosphérique, la structure de divers alliages. La décharge haute fréquence se produit entre une électrode et la surface polie de l'alliage (4). Nous avons repris ces expériences avec un nouvel appareil (12 MHz, 3 W). Pour tenter d'expliquer la formation de la structure, nous avons effectué les expériences dans l'oxygène, l'azote, l'air et l'argon. Dans le cas d'un acier hypoeutectoïde, l'attaque dans l'air pur commence par des piqûres sur les grains de perlite, c'est ce que révèle une attaque ultérieure au nital; dans l'azote l'attaque par point paraît se faire au hasard tandis que dans l'argon elle est extrêmement faible.

Nous enregistrons les spectres des décharges haute fréquence dans l'air, l'azote, l'oxygène et l'argon. Nous opérons dans la région 3 000-8 700 Å en utilisant les émulsions « Kodak » Tri X et I. R.; nous pouvons alors observer :

— dans l'air, les bandes d'émission de l'azote N_2, deuxième système positif et N_2^+ système principal (5) ainsi que les raies du premier multiplet

de l'oxygène $3^5s^0 — 3^5p$: 7 771,96, 7 774,18 et 7 775,40 Å et du quatrième multiplet $3^3s^0 — 3^3p$: 8 446,35, 8 446,76 et 8 446,35 Å. Le spectre est semblable à celui obtenu avec une source hyperfréquence (6);

— dans l'air, en milieu confiné la couleur jaune caractéristique de NO_2, sans pouvoir noter la présence des bandes d'émission de NO ou NO_2;

— dans l'azote, les mêmes bandes que celles observées dans l'air;

— dans l'oxygène et dans l'argon les raies atomiques de ces éléments.

Dans tous les cas, les raies ultimes du cuivre constituant la contre-électrode apparaissent faiblement, mais nous n'observons pas les raies du fer dans le cas où l'échantillon poli est un acier. L'obtention des bandes et des raies est indépendante de la nature de l'échantillon.

L'aspect des structures métallographiques obtenues et la présence des atomes d'oxygène dans le plasma paraissent confirmer qu'il se produit une action chimique superficielle du plasma, la couche formée est en général éliminée par un simple polissage à l'alumine ou même un frottement sur un drap humide. La présence des raies de l'oxygène montre l'existence des atomes de cet élément dans le plasma et on sait que l'oxygène atomique attaque la plupart des métaux en donnant des oxydes qui, selon les conditions de la réaction, peuvent être volatils ou non, ou former des couches superficielles. On sait d'autre part que si la concentration en atome d'oxygène est faible, l'oxydation peut s'effectuer à des températures relativement basses et que la possibilité d'oxydation par les atomes d'oxygène dépasse celle des molécules (7).

Notons que l'effet de peau pourrait conduire à une attaque thermique superficielle renforcée par une attaque chimique.

Remarquons encore que l'action d'un plasma haute fréquence paraît différente de l'attaque par bombardement ionique. Bien que dans les deux cas il y ait attaque par un plasma, la pulvérisation cathodique de la matière est due à l'impact des ions positifs; cependant le bombardement peut être accompagné d'un effet chimique si la matière bombardée peut réagir avec les ions positifs.

D'autre part, l'électroérosion paraît être négligeable, car l'argon ne permet pas d'obtenir la structure et les raies de l'alliage n'apparaissent pas dans le spectre de la décharge (par érosion il faut entendre l'action directe des ions provoquant un chauffage local à haute température tel que quelques-uns des atomes reçoivent suffisamment d'énergie pour quitter le métal).

Enfin pour certains aciers inoxydables, on observe, en même temps que la structure, une coloration analogue à celle que l'on obtient en chauffant les échantillons polis et attaqués par la méthode classique.

Conclusion. — Le spectre des sources examinées (fréquence élevée, faible puissance) conduit à conclure que l'apparition de la structure est

due à une attaque chimique superficielle par le plasma, en particulier par l'oxygène atomique.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) H. TRICHÉ, G. PITET et G. FERRÉ, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2105.
(2) H. TRICHÉ et H. ATTIA, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 64, n° 9, 1967, p. 799-801.
(3) CL. TRICHÉ, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1080.
(4) H. TRICHÉ et J. AUGÉ, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 66, n° 3, 1969, p. 207-216.
(5) R. W. B. PEARSE et A. G. GAYDON, *The Identification of molecular spectra*, Chapman et Hall, 1950.
(6) A. P. MOTORNENKO et S. P. MARYNYUK, *Journal de Physique d'Ukraine*, 12, n° 5, 1967, p. 754-759.
(7) F. K. MC TAGGART, *Plasma Chemistry in Electrical Discharges*, Elsevier Publishing Company, 1967.

(*Laboratoire de Spectrographie et Métallurgie, Université Paul Sabatier, Sciences, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse 04, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Renforcement des composites à fibres, obtenus en solidification orientée, par durcissement structural de la matrice.* Note (*) de MM. **Hervé Bibring, Georges Seibel** et **Maurice Rabinovitch**, présentée par M. Robert Legendre.

Dans une Note précédente [1], nous avons mis en évidence une propriété remarquable de certains composites à faible fraction volumique de fibres, élaborés en solidification orientée : soumis à un essai de traction à l'ambiante, ces composites ne se rompent pas au moment de la rupture des fibres; au contraire, après fragmentation progressive des fibres dans toute la longueur de l'éprouvette, le matériau présente une période de consolidation très accusée. Les allongements de rupture peuvent être très importants (20 à 30 %).

Lorsque la température croît, ce phénomène de consolidation s'atténue, puis disparaît. Parallèlement, on constate l'apparition de plus en plus précoce d'une striction et une diminution d'allongement de rupture qui peut se réduire au quart de la valeur mesurée à l'ambiante.

Le phénomène de consolidation de ces composites trouve son explication dans l'interaction de la matrice avec les fibres rompues. Son évolution avec la température doit dépendre de la modification des caractéristiques de la matrice à chaud. Il nous a paru tentant de vérifier si une matrice conservant une bonne résistance à haute température conférerait aux composites à faible fraction volumique de fibres les mêmes allongements de rupture qu'à l'ambiante.

A cet effet, nous avons entrepris l'étude des composites à faible fraction volumique de fibres dans des matrices durcissables par précipitation structurale stable à chaud.

Nous avons exploré la possibilité de solidification orientée de différents systèmes à fibres de TiC et de TaC dans les matrices à base de Ni-Cr et nous avons réussi ainsi à élaborer successivement :

— un composite Ni, Cr, Ti—TiC, dont la matrice a pu être durcie par précipitation du composé hexagonal η Ni_3Ti (*fig.* 1);

— un composite Ni, Cr, Ti, Al—TiC, à matrice durcissable par précipitation de la phase ordonnée γ' de structure CFC, $Ni_3(Ti, Al)$, plus cohérente et plus stable à chaud (*fig.* 2);

— un composite Ni, Cr, Ta, Al—TaC dont la figure 3 montre les précipités γ' entourant les fibres de TaC;

— un composite Ni, Cr, Ta, Al, Ti—(Ta, Ti)C où l'addition de titane ne modifie pas notablement la structure du précipité durcissant mais où, comme le montre l'enregistrement simultané du tantale et du titane à la sonde électronique (*fig.* 4), le titane, réparti entre matrice et fibres se

retrouve préférentiellement dans ces dernières pour former une solution solide de carbures réfractaires TaC-TiC [2].

Finalement, nous avons élaboré, parmi d'autres, un composite complexe Ni, Co, Cr, Ta, Al—TaC (*fig.* 5), car son étude présentait un cas particulièrement intéressant. D'une part, la matrice est durcie en solution solide par le tantale; d'autre part, elle a subi le durcissement structural par précipitation du composé γ' dont la stabilité à haute température a été améliorée par la présence du cobalt. De plus, de par sa complexité, la matrice s'identifie à un véritable superalliage à base de nickel et l'on sait que ces

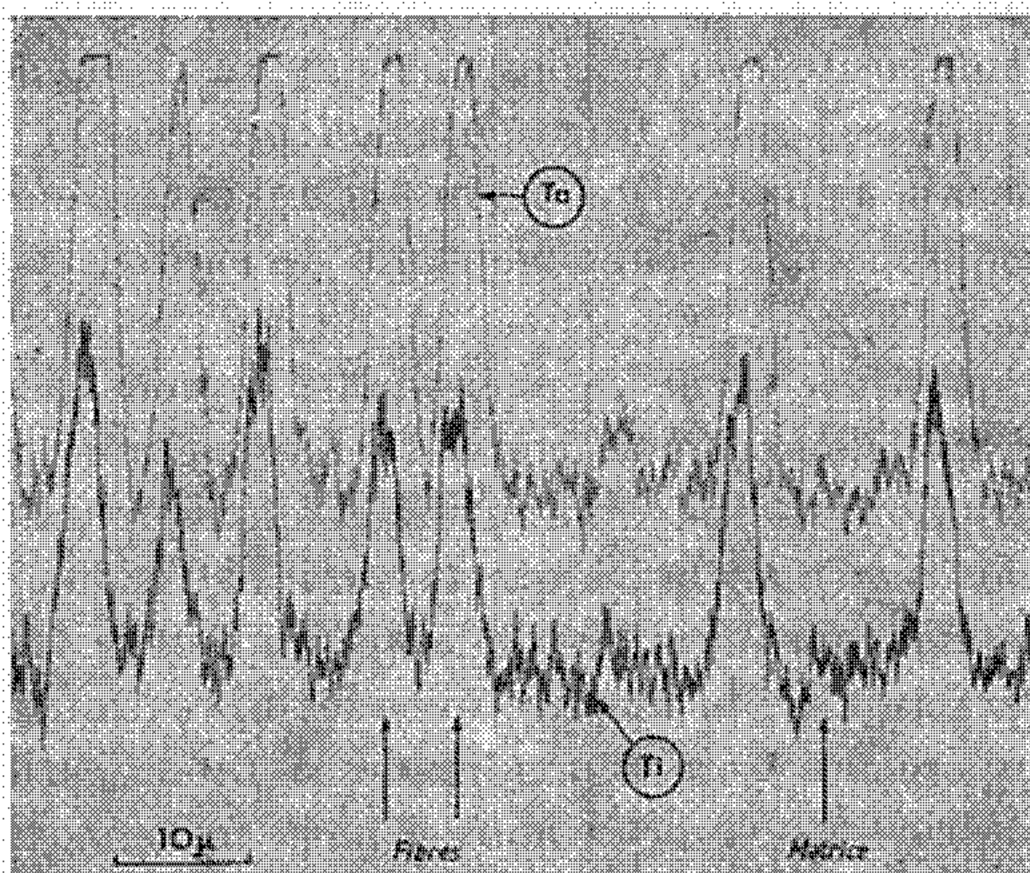


Fig. 4. — Composite (Ta, Ti) C—Ni, Co, Cr, Ta, Al, Ti.
Enregistrement simultané des intensités X du Ta et du Ti à la microsonde électronique.

derniers accusent généralement un manque de ductilité entre 700 et 800°C. La vérification de notre hypothèse — conservation d'allongements de rupture à chaud — paraissait particulièrement intéressante dans ce domaine de température pour un matériau de cette composition.

Nous avons soumis ce composite à des essais de traction, de fatigue et de fluage dans trois états différents, obtenus par traitement thermique :

Explication des Planches.

Planche I. — Micrographies électroniques par balayage.

Fig. 1. — Composite TiC—Ni, Cr, Ti avec précipité η Ni_3Ti.
Fig. 2. — Composite TiC—Ni, Cr, Ti, Al avec précipité γ' $Ni_3(Ti, Al)$.
Fig. 3. — Composite TaC—Ni, Cr, Ta, Al avec précipité γ'.
Fig. 5. — Composite TaC—Ni, Co, Cr, Ta, Al avec précipité γ'.

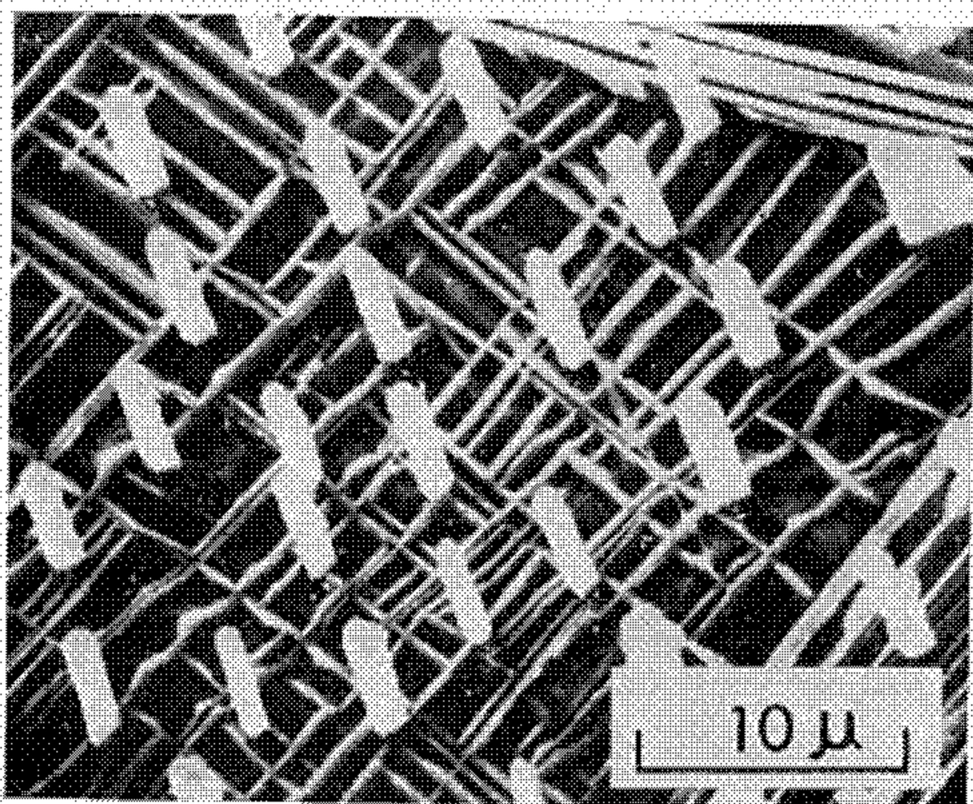


Fig. 1.

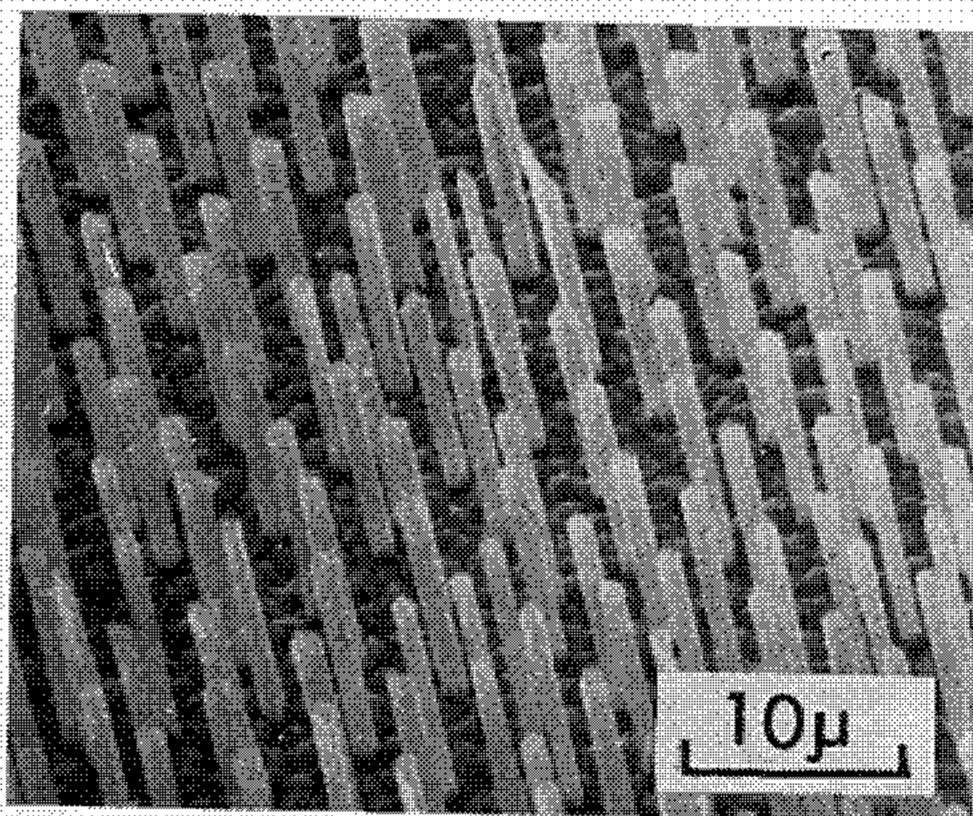


Fig. 2.

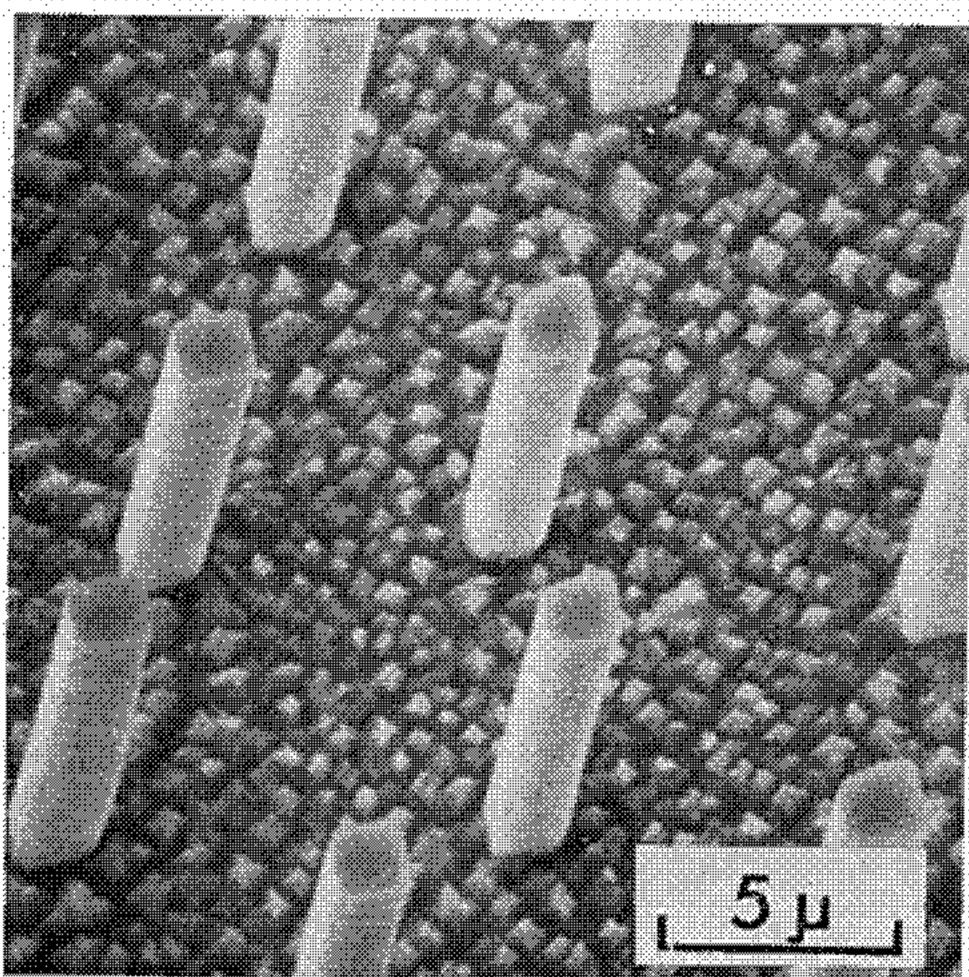


Fig. 3.

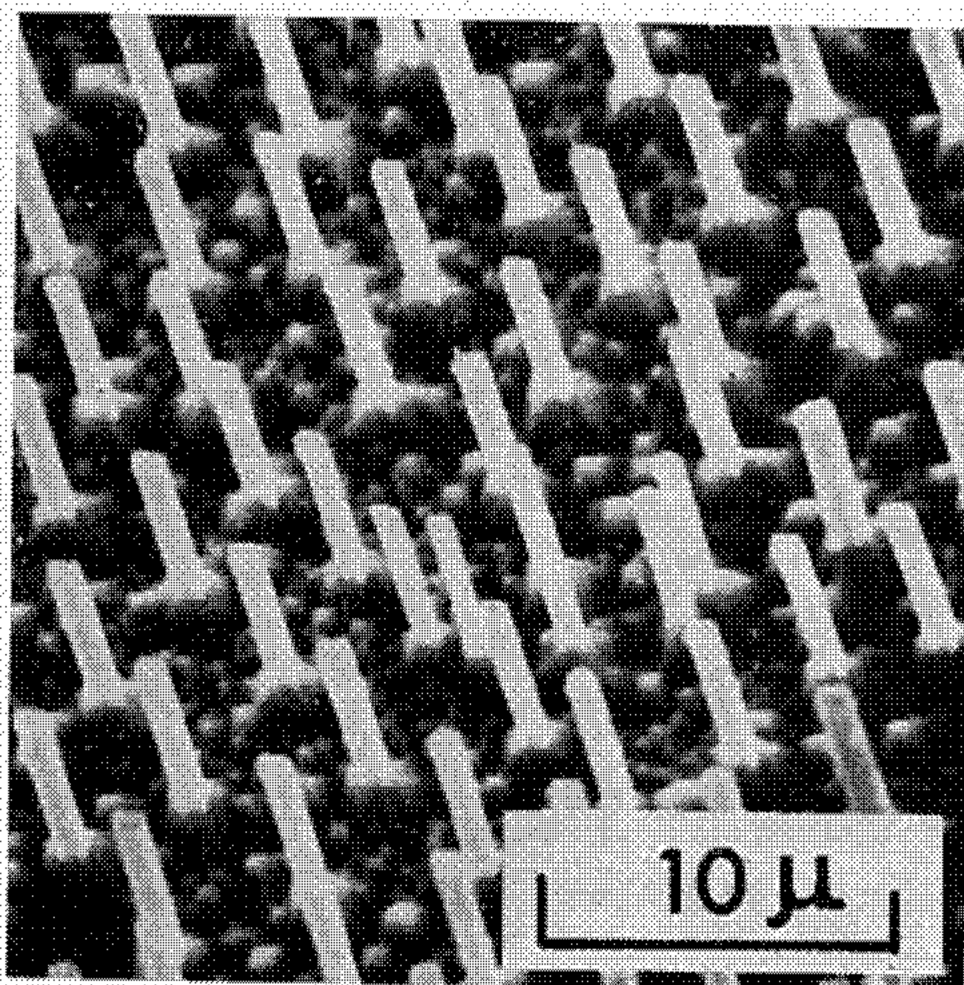


Fig. 5.

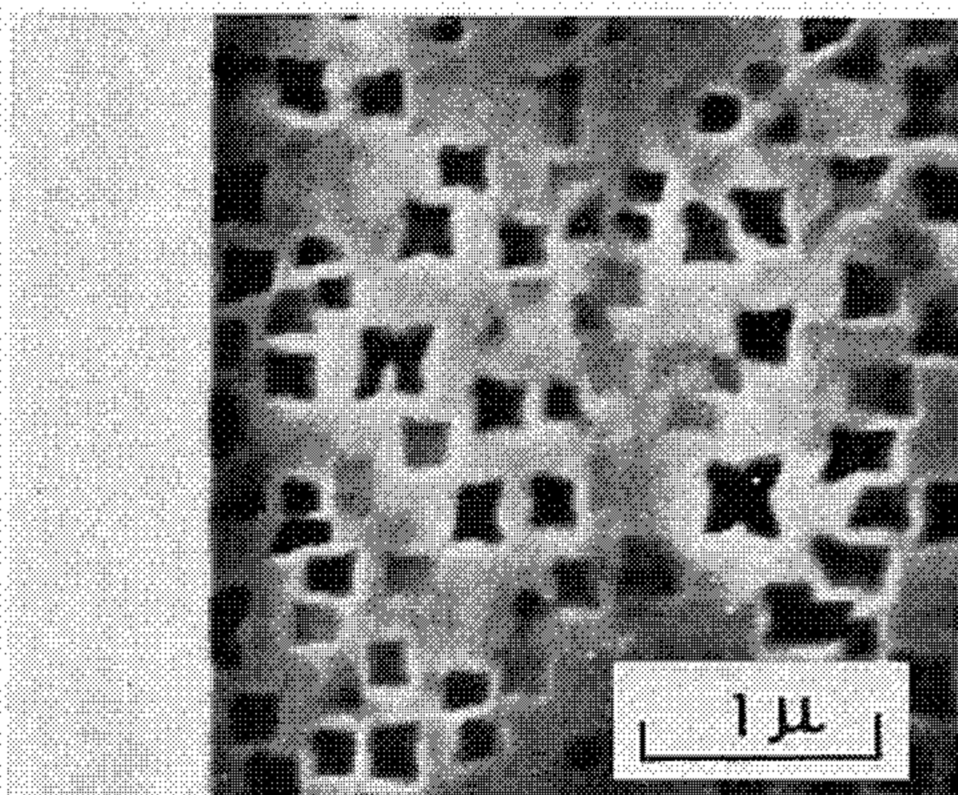


Fig. 6 *a*.

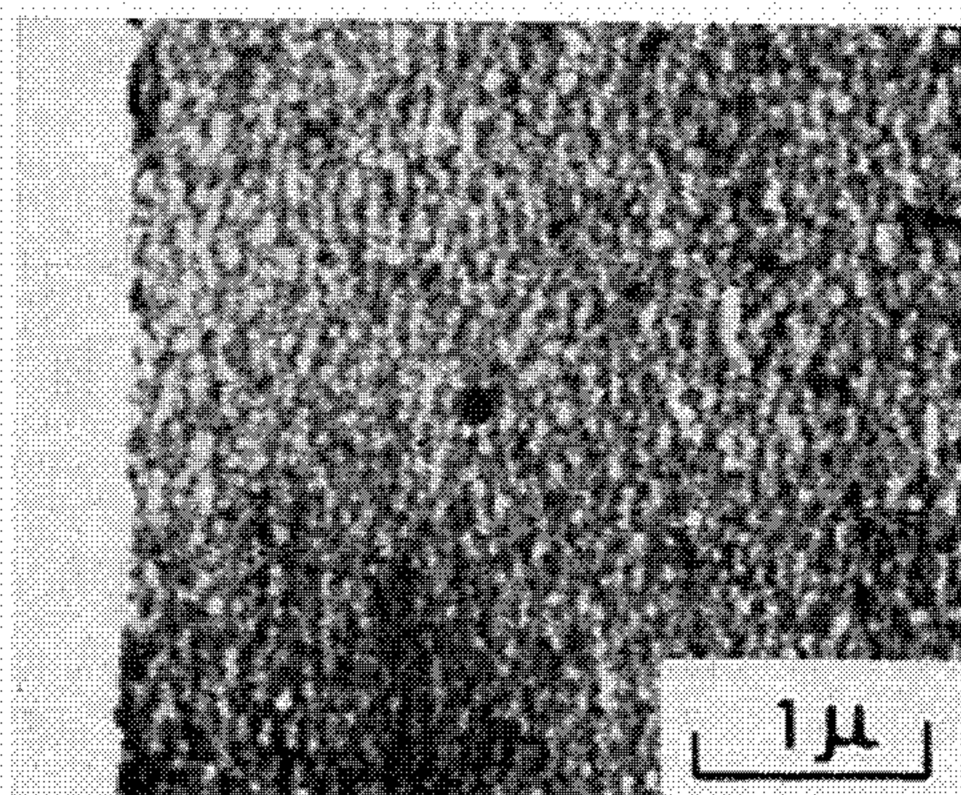


Fig. 6 *b*.

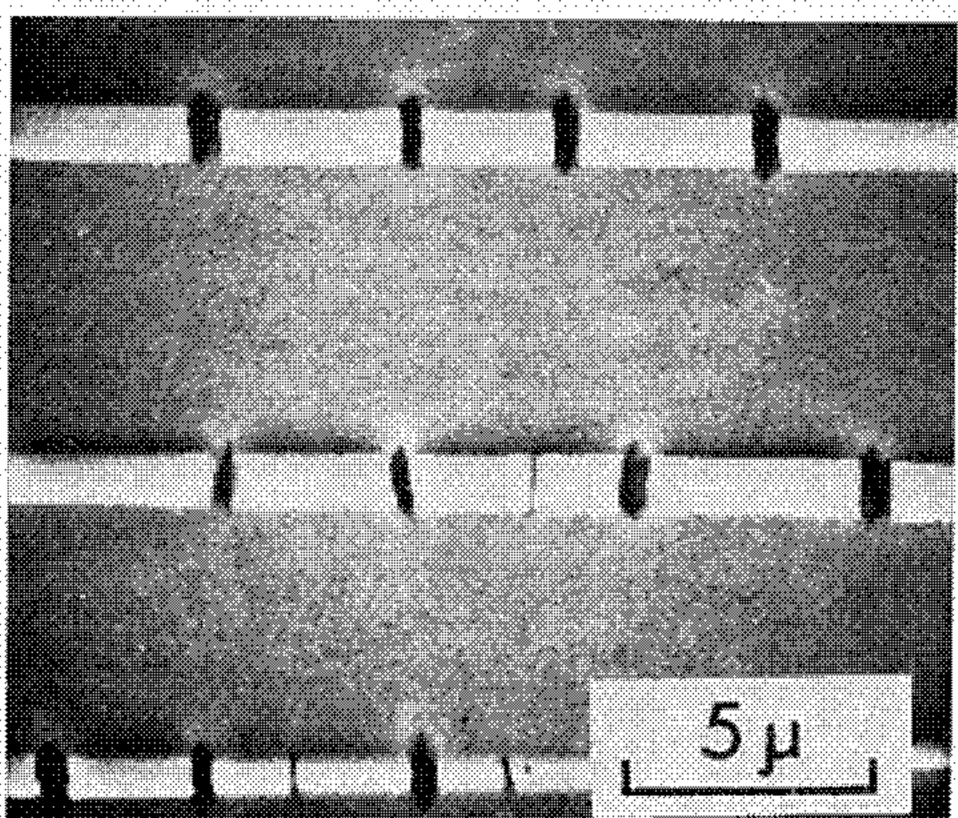


Fig. 8 *a*.

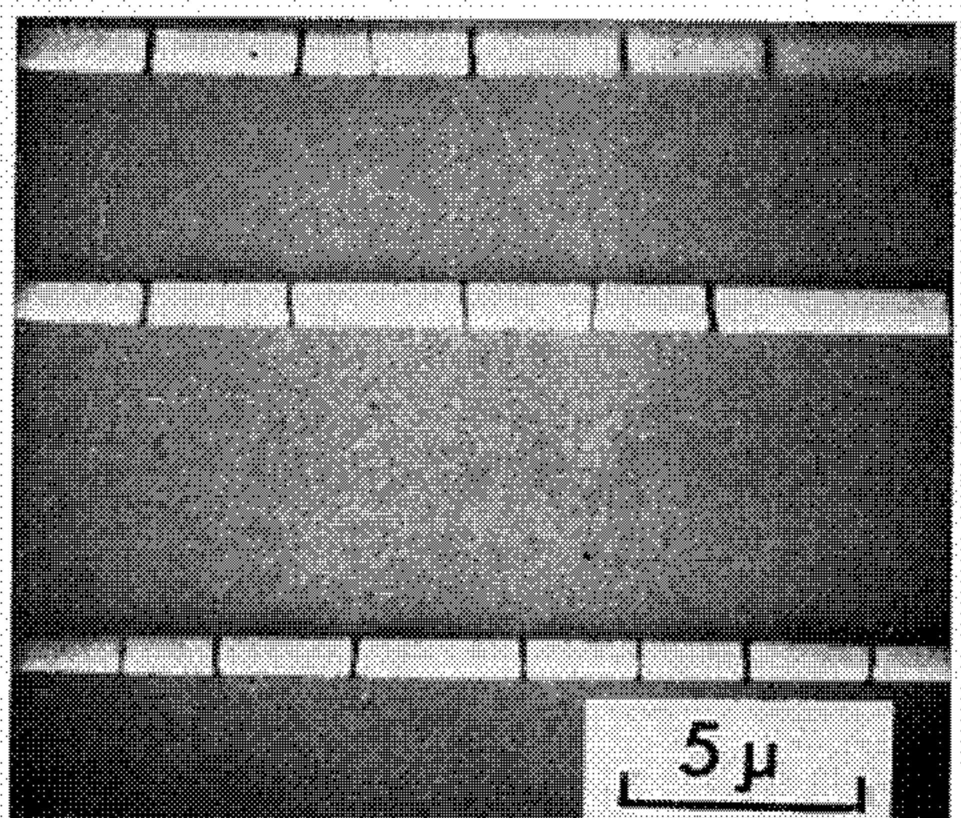


Fig. 8 *b*.

Planche II. — Micrographies électroniques par balayage.

Fig. 6. — Structure de la matrice du composite TaC—Ni, Co, Cr, Ta, Al. (*a*) γ' grossier, à l'état brut de solidification orientée; (*b*) γ' fin, après traitement thermique de vieillissement.

Fig. 8. — Composite TaC—Ni, Co, Cr, Ta, Al homogénéisé et vieilli. Fragmentation des fibres après traction à 760°C. (*a*) coupe en long à 3 mm de la cassure; (*b*) à 12 mm de la cassure.

1° état de précipitation grossière de γ' formé à haute température au cours de l'opération de solidification orientée (*fig.* 6 *a*);

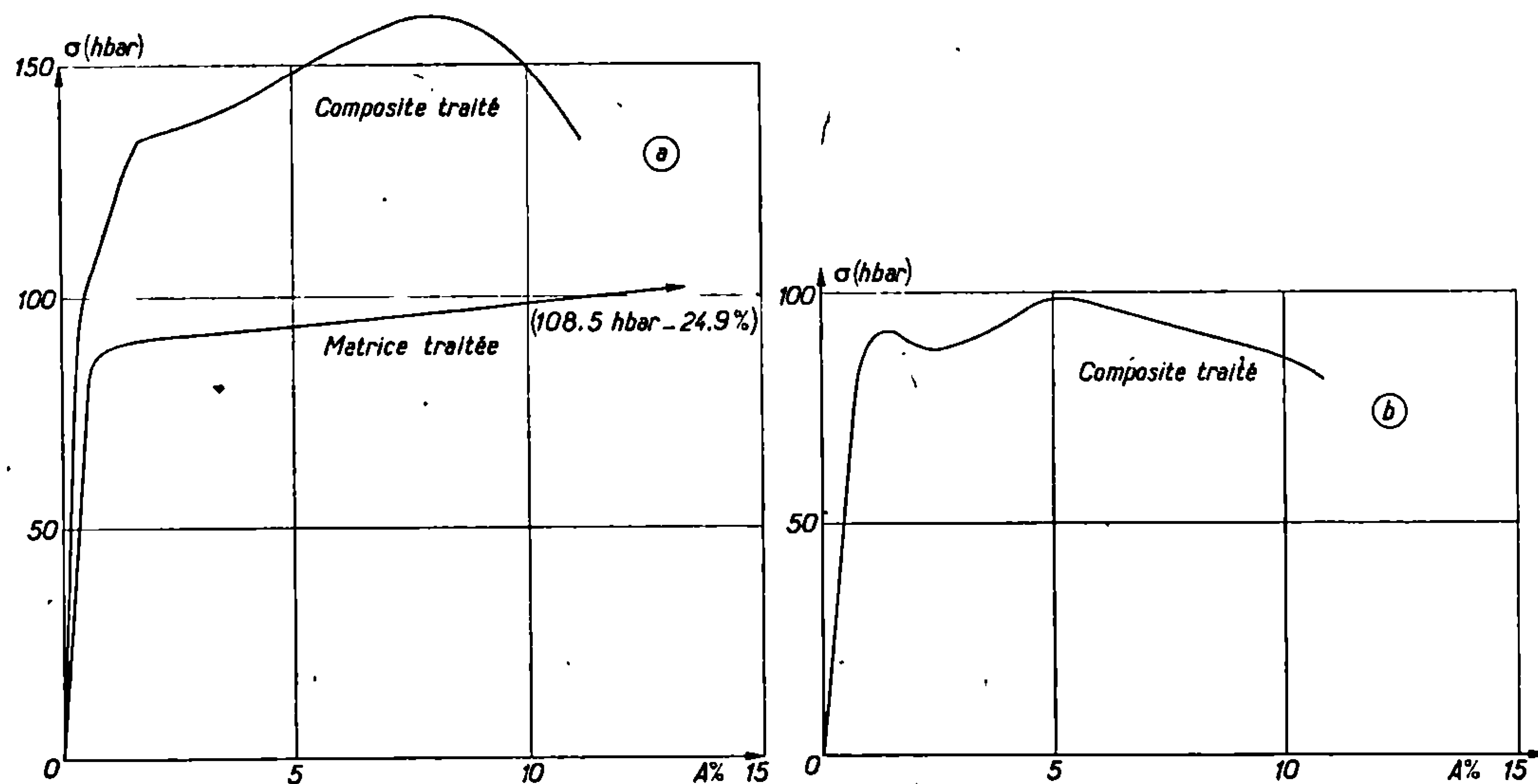


Fig. 7. — Courbes de traction : (*a*) à l'ambiante; (*b*) à 760°C.

2° état de mise en solution du précipité (l'attaque micrographique ne révèle aucun détail de la solution solide);

3° état de précipitation fine de γ' obtenue par hypertrempe et vieillissement (*fig.* 6 *b*).

Quel que soit le traitement thermique, seule la matrice subit une modification, les fibres de TaC restant absolument inchangées. Nous avons d'ailleurs procédé au préalable à la vérification de l'excellente stabilité des fibres : après maintien prolongé à chaud (300 h à 1200°C et 2 000 h à 1000°C sous contrainte) aucune coalescence des fibres n'a pu être constatée.

La figure 7 *a* montre les courbes de traction à l'ambiante du composite et d'un alliage ayant même composition et orientation cristallographique que la matrice du composite ⟨100⟩, les deux matériaux étant dans le même état de durcissement par précipitation de γ' fin. On peut remarquer :

— malgré la fraction volumique faible de fibres, l'accroissement de résistance est de l'ordre de 50 %;

— l'allure de la courbe du composite durci est semblable aux courbes obtenues avec les composites Co, Cr—TaC ([1]).

A 760°C, domaine du minimum de ductilité des superalliages à base de nickel, la courbe de traction du composite durci (état 3) reste similaire à la courbe obtenue à l'ambiante : on remarque la conservation de la consolidation après rupture de fibres et l'identité des allongements de rupture (*fig.* 7 *b*).

Des essais effectués dans les trois états montrent que le durcissement de la matrice augmente essentiellement la contrainte au crochet de traction : 110 hbar pour l'état homogénéisé, 125 hbar à l'état brut de solidification orientée (γ' grossier) et 134 hbar à l'état pleinement traité (*fig.* 7); l'allure générale des courbes à l'ambiante est sensiblement la même.

A 760°C, seul le composite à matrice durcie par précipitation de γ' fin présente une consolidation après le crochet de traction. Or, nous avons vu ([1]) que ce point de la courbe correspond au début de la rupture des fibres : après un allongement de l'ordre de 2 %, les fibres commencent à se fragmenter dans une région de l'éprouvette qui s'étend progressivement à toute la longueur du fût. La consolidation se poursuit alors plus rapidement, accompagnée d'un allongement réparti avec écartement progressif de tronçons de fibres (*fig.* 8).

On peut remarquer, d'autre part, l'excellente tenue en fatigue dans ce domaine de température : en traction ondulée à 800°C il n'y a pas de rupture à 10^7 cycles pour une contrainte oscillant entre 2 et 60 hbar, ce qui correspond à une limite de fatigue en contrainte alternée symétrique de $\pm$ 37,5 hbar, valeur nettement supérieure aux meilleurs superalliages conventionnels, même forgés.

Cette supériorité est également observée en fluage : la contrainte de rupture en 1000 h à 1000°C, par exemple, est encore de 15 hbar pour l'alliage pleinement traité.

Cependant, les essais de fluage à plus haute température (1070°C) montrent que les traitements thermiques n'apportent plus de gain sensible, par suite de la coalescence du précipité au cours de l'essai.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

([1]) H. BIBRING, G. SEIBEL, M. RABINOVITCH et J.-L. MARTIN, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1937.

([2]) Les enregistrements à la microsonde électronique de Castaing ont été effectués par G. Lenoir et J. Descamps.

(*Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, 29, avenue de la Division Leclerc, 92-Châtillon-sous-Bagneux, Hauts-de-Seine.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL — *Modèle de fluage à basse température* [1].
Note (*) de M. **Jacques Gouzou**, présentée par M. Georges Chaudron.

On propose un modèle de fluage à basse température dans lequel le matériau comporte des obstacles infranchissables dont les dislocations s'approchent progressivement; ces obstacles donnent lieu à des contraintes antagonistes d'autant plus élevées que les dislocations sont plus proches. Une loi de fluage à basse température est établie à partir de ce modèle.

Il semble bien admis actuellement que le fluage à basse température ne fasse pas intervenir d'autres mécanismes structuraux que le simple déplacement des dislocations. Ce déplacement est un phénomène activé thermiquement, la vitesse d'une dislocation (v) pouvant s'exprimer par une relation du type

$$v = A \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{V\tau}{kT}\right), \tag{1}$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, τ la contrainte tangentielle appliquée à la dislocation, V le volume d'activation et W l'énergie d'activation du phénomène. Enfin, A est une constante qui englobe différents facteurs structuraux, qui sont supposés ne pas varier avec la température et la contrainte appliquée.

Cette relation donne une bonne description des phénomènes dans un essai de courte durée, parce qu'elle explique que la vitesse de déformation augmente avec la température et avec la contrainte appliquée.

Cependant, elle n'est pas satisfaisante dans un essai de longue durée, car elle implique que la vitesse des dislocations reste constante, alors qu'en réalité cette vitesse décroît de manière continue à mesure que l'essai se prolonge.

En première approximation, on peut admettre que la déformation de fluage à basse température croît linéairement avec le logarithme du temps (2) :

$$\varepsilon_p = a \ln t + c, \tag{2}$$

où ε_p représente la déformation plastique, t le temps, a et c deux constantes appropriées. Cette loi expérimentale, associée à la relation (1), donne finalement comme loi de vitesse de fluage :

$$\dot{\varepsilon}_p = \frac{B}{t} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{V\tau}{kT}\right), \tag{3}$$

B étant une constante appropriée; la vitesse de fluage diminue donc fortement lorsque l'essai se prolonge.

Cette décroissance de la vitesse de fluage a été expliquée par la théorie de l'épuisement des dislocations, proposée initialement par Mott et Nabarro [3], développée ensuite par de Halleux [[4], [5]], et qui admet

qu'il existe différents obstacles sur le trajet des dislocations. Celles-ci franchissent d'abord les obstacles dont l'énergie d'activation est la plus faible, puis d'autres obstacles moins aisément franchissables, et ainsi de suite, l'augmentation progressive de la hauteur des obstacles expliquant le ralentissement du fluage.

Nous proposons ici une autre explication de ce ralentissement basée sur l'hypothèse que le matériau comporte des obstacles infranchissables (joints de grains, ou grands précipités tels que des plaquettes de cémentite) qui provoquent des contraintes antagonistes d'autant plus fortes que la dislocation est plus proche de l'obstacle, et qui ralentissent donc progressivement le fluage.

Pour l'étude de cette hypothèse, nous considérons un modèle simple, dans lequel une unique dislocation est sollicitée par une contrainte appliquée constante (τ_e) qui tend à la rapprocher d'un obstacle infranchissable situé à la distance r. Nous conservons le schéma thermodynamique correspondant à la relation (1), c'est-à-dire que nous admettons que la vitesse de la dislocation, à une température déterminée, est donnée par une relation du type

$$(4) \qquad \nu = \nu_0 \operatorname{sh}\left(\frac{V\tau}{kT}\right),$$

ν_0 correspondant au produit des deux premiers facteurs de l'expression (1). En première approximation, nous assimilons la contrainte antagoniste due à l'obstacle (τ_a) à celle exercée par une autre dislocation de même signe située à la distance $2r$:

$$(5) \qquad \tau_a = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)r},$$

où G est le module d'élasticité transversal, b le vecteur de Burgers et ν le coefficient de Poisson. Cette contrainte antagoniste se soustrait de la contrainte appliquée, de sorte que la contrainte agissant réellement sur la dislocation sera, à tout instant :

$$(6) \qquad \tau = \tau_e - \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)r}.$$

La vitesse de la dislocation est donnée par la relation (4). Cependant, si nous observons qu'il s'agit de fluage, et que l'expression ($V\tau/kT$) aura toujours une valeur faible, nous pouvons remplacer le sinus hyperbolique par le premier terme de son développement en série :

$$(7) \qquad \nu = \nu_0 \frac{V\tau}{kT}.$$

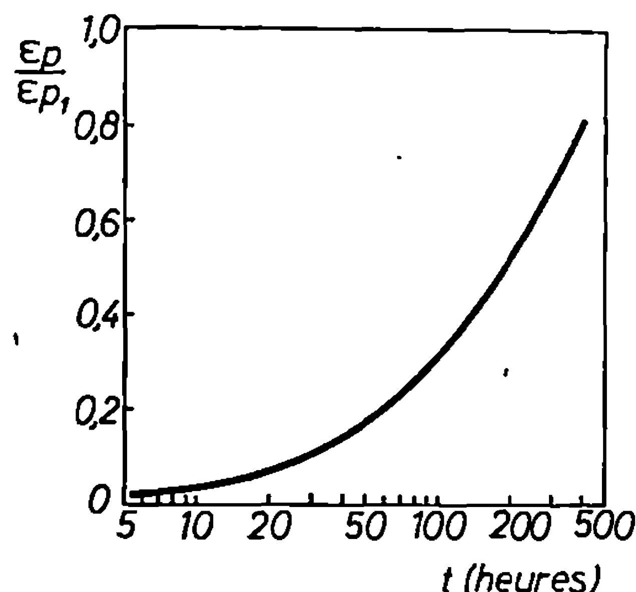
En combinant les relations (6) et (7), nous tirons l'équation différentielle du phénomène :

$$(8) \qquad -\frac{dr}{dt} = \frac{\nu_0 V}{kT}\left[\tau_e - \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)r}\right].$$

En tenant compte de ce que $r = r_0$ au temps origine, nous obtenons finalement l'équation cherchée :

$$\frac{\tau_e^2 \nu_0 V}{kT} t = \tau_c (r_0 - r) + \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{\tau_e r_0 - \dfrac{Gb}{4\pi(1-\nu)}}{\tau_e r - \dfrac{Gb}{4\pi(1-\nu)}}. \tag{9}$$

Cette équation n'est pas de celles dont la forme permet de reconnaître facilement l'allure de la courbe. On peut cependant, en adoptant des



Exemple de loi de fluage correspondant à l'équation (9).

valeurs numériques correspondant au cas particulier d'un acier sollicité dans le voisinage de la température ambiante :

$$\tau_e = 10^9 \text{ dyn/cm}^2, \qquad \frac{\nu_0 V}{kT} = 5.10^{-21} \text{ C. G. S.,} \tag{10}$$

calculer la courbe de fluage reproduite à la figure, dans laquelle les déformations plastiques sont représentées par la variable sans dimensions $(\varepsilon_p/\varepsilon_{p_1})$, ε_{p_1} étant la déformation de fluage après un temps infini. On voit que cette courbe théorique peut être assimilée en première approximation à une loi qui croît linéairement avec le logarithme du temps.

En conclusion, nous croyons que le modèle de fluage proposé ici peut s'appliquer raisonnablement à l'étude du fluage à basse température.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) Recherches exécutées sous les auspices de l'I.R.S.I.A.

(2) J. Rogan et J. M. Alexander, *J. Inst. Metals*, 94, 1966, p. 61.

(3) N. F. Mott et F. R. N. Nabarro, *Report of a Conference on Strength of Solids*, University of Bristol, 1948, p. 1-19.

(4) R. de Strycker et B. de Halleux, *Ann. Tr. Publ. Belg.*, n° 4, 1967.

(5) R. d'Havé et B. de Halleux, *Influence de la température sur le fluage et la relaxation des fils de précontrainte*, Publ. A.B.E.M. n° 364, 1970.

(Centre national de Recherches métallurgiques,
Abbaye du Val-Benoit,
B-4000, *Liège, Belgique.)*

MÉTALLURGIE — *Traitement électromagnétique sous vide de l'acier liquide en poche.* Note (*) de MM. **Jacques Pomey**, Membre de l'Académie et **Jacques Langlet**.

L'acier contenu dans une poche est élevé par le vide dans une chambre de dégazage cylindrique, réchauffé et mis en circulation par un procédé électromagnétique. Sur modèle avec zinc fondu, nous avons déterminé les caractéristiques électromagnétiques et hydrauliques de fonctionnement.

Dans la désoxydation de l'acier liquide en poche d'aciérie par le carbone sous vide l'opération classique est limitée dans le temps par les pertes thermiques. Aussi pour y remédier l'un de nous a inventé un nouveau procédé électromagnétique [1] assurant à la fois : (*a*) la circulation de l'acier entre la poche d'aciérie et la chambre à vide; (*b*) le brassage intense dans la chambre pour permettre une réaction rapide et poussée; (*c*) l'apport de chaleur pour compenser les pertes thermiques et permettre de prolonger l'opération le temps nécessaire à l'abaissement de la teneur en oxygène au niveau désiré. Cet apport de chaleur est aussi nécessaire à la fois pour permettre de procéder aux additions métalliques nécessaires pour la mise au point de la composition et pour le réglage précis de la température finale en vue de la coulée en lingotière.

L'appareil répond au schéma de la figure 1. Un inducteur électromagnétique est coaxial à la chambre cylindrique sous vide. La force électromagnétique des courants induits qui s'exerce sur le métal liquide est centripète, de telle sorte que le métal descend de la chambre à vide dans la poche par la tubulure verticale axiale et remonte de la poche dans la chambre à vide par la tubulure latérale dont l'orifice au fond de la chambre est tangent à la surface cylindrique de celle-ci et de largeur radiale r de l'ordre de l'épaisseur conventionnelle δ des courants de peau.

La surface libre de l'acier liquide dans la chambre, en l'absence de circulation et d'ébullition, est en forme de dôme dont la *flèche* est

$$h(\mathrm{R}) = \frac{\mathrm{W}}{\pi \mathrm{R}^2 \rho g}\sqrt{\frac{\mu_0 \gamma}{4\pi f}},$$

car nous négligeons le second terme qui donne des fluctuations alternatives de fréquence $2f$ négligeables en raison des forces d'inertie. Ici W est la puissance induite dans le métal; ρ la densité de celui-ci; γ sa conductivité; f la fréquence d'alimentation; R le rayon de la chambre.

La *méridienne* du dôme est

$$h(x) = \frac{\mu_0}{\rho g}\,\frac{\overline{\mathrm{H}_{\mathrm{eff}}(\mathrm{R})^2}}{2}\,e^{-\frac{2x}{\delta}},$$

avec

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi \mu_0 \gamma f}}, \qquad \mu_0 = 4\pi . 10^{-7}$$

en M. K. S. si x est la distance radiale du point considéré à la paroi du cylindre.

Nous admettons que la *hauteur motrice* est la hauteur moyenne calculée par intégration sur l'ensemble de la section de l'orifice latéral. Dans le cas

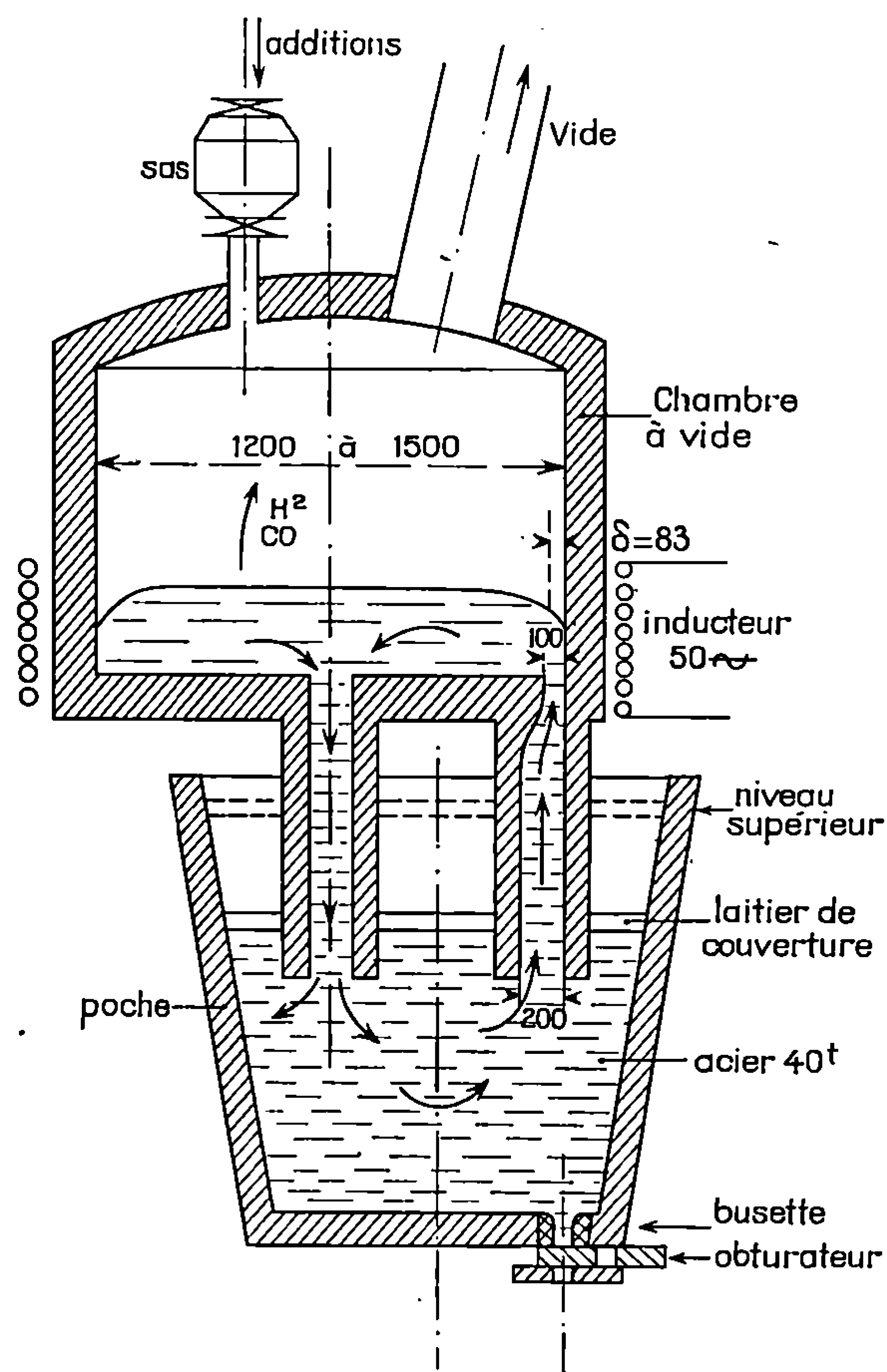


Fig. 1.

d'un secteur tronqué de largeur radiale *r*, elle s'exprime par

$$h_m = \frac{\delta}{2r}\left(1 - e^{-\frac{2r}{\delta}}\right).h(\mathrm{R})$$

alors que pour un cercle de rayon *r* tangent au grand cercle de la chambre, elle est donnée par une fonction de Bessel :

$$h_m = \frac{\delta}{r} e^{-\frac{2r}{\delta}} \mathrm{I}_1\left(\frac{2r}{\delta}\right).h(\mathrm{R}).$$

Dans tous les cas, il y a un gain considérable quand r/δ décroît, soit par décroissance de *r*, soit par décroissance de *f*; mais, en outre, il y a aussi

un gain en passant du cycle de rayon r au secteur tronqué de largeur radiale $2r$.

Pour estimer les caractéristiques d'une installation industrielle, nous avons procédé à des essais sur modèle. Nous avons eu recours au zinc

Fig. 2.

fondu : $\rho = 6{,}3$, $\delta = 43$ mm pour $f = 50$ Hz (contre $\rho = 7$, $\delta \doteq 83$ mm pour l'acier). Il résulte de là que nous avons pris l'échelle 1 pour les dimensions verticales de la maquette et l'échelle 1/2 pour les longueurs horizontales. La figure 2 donne le dessin et les cotes de la maquette exécutée en tôle d'acier inoxydable calorifugée. La puissance fixe de l'inducteur est 130 kW et donne $h(\mathrm{R}) = 200$ mm. La cuve inférieure est chauffée pour fondre le zinc. Elle est munie d'une cloison verticale diamétrale permet-

tant de connaître h_m en l'absence de débit. La valeur calculée est $h_m = 47$ mm; celle mesurée, varie en fonction des positions relatives de l'inducteur et du bain métallique. Sa valeur, moyenne de quatre positions, est

$$h_m = \frac{35 + 44 + 48 + 62}{4} = 47 \text{ mm}$$

en concordance avec la valeur calculée.

En ménageant sur la cloison médiane un déversoir rectangulaire, correctement dessiné pour ne pas introduire de perte de charge notable tout en donnant une dénivellation mesurable avec précision, le *débit volumique* est donné par la formule de Rehbock :

$$Q_V = kmlh_0\sqrt{2gh_0},$$

où $l = 200$ mm est la largeur du déversoir et h_0 la hauteur du bain liquide loin en amont du déversoir par rapport à l'arête de celui-ci. Compte tenu des dimensions, $m = 0{,}41$ et le coefficient de perte de charge est $k = 0{,}8$.

Nous définissons la *perte de charge* par la longueur équivalente de tubulure de diamètre D :

$$l = \frac{\pi g}{2\varphi}\frac{D^3}{Q^2}h_0.$$

Avec une vitesse $V = 0{,}15$ ms^{-1}; un coefficient de viscosité

$$\eta = 3.10^{-4} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1};$$

le nombre de Reynolds est $\mathcal{R} = \rho VD/\eta = 2{,}9.10^5$ et pour une paroi de tôle d'acier nous avons un coefficient de frottement $\varphi = 0{,}018$. Les mesures effectuées pour différents débits nous ont conduits à une valeur moyenne $l = 147$ m. Cette valeur considérable inclut la perte éventuelle d'énergie cinétique au sortir du déversoir; le tourbillon au voisinage de l'orifice latéral résultant de la variation radiale de la pression hydrostatique; enfin et surtout la turbulence extrêmement forte, qui existe dans toute la chambre sous vide et qui est observable à travers un hublot. Cette turbulence est d'ailleurs recherchée dans la pratique pour accroître la vitesse de décarburation de l'acier et se rapprocher de l'équilibre lorsque, au bout d'un certain temps, l'ébullition se trouve considérablement ralentie.

Si on estimait que l'énergie cinétique en aval du déversoir ne participe pas au mouvement de circulation, on arriverait à une longueur équivalente sensiblement moitié; donc à une vitesse et à un débit $\sqrt{2}$ fois plus élevé pour une installation sans déversoir. Ainsi donc ces deux hypothèses seront conservées dans l'estimation des performances du projet industriel.

Dans ce projet avec $V = 1$ m.s^{-1}; $D = 0{,}2$ m; $\eta = 5.10^{-3}$ pour l'acier, on a $\mathcal{R} = 2{,}8.10^5$ du même ordre de grandeur que pour la maquette; et

compte tenu de la paroi en réfractaire nous sommes conduits à $\varphi = 0{,}04$. Pour passer de la maquette au projet les nombres de Froude sont différents, aussi faute de mieux, nous avons admis l'invariance de la longueur équivalente de tubulure. Pour une installation industrielle devant traiter une poche de 40 t d'acier liquide; alimentée à 50 Hz; en admettant un rendement électrique de 0,5 et en utilisant un orifice latéral de largeur radiale $r = 100$ mm et de longueur circonférentielle 315 mm, raccordée progressivement vers le bas à une tubulure verticale cylindrique de 200 mm de diamètre, nous arrivons aux estimations du tableau suivant.

Par analogie, avec des installations de traitement sous vide de mêmes dimensions, nous estimons qu'en l'absence d'apport d'énergie la perte de température serait de 2°C par minute; il convient donc d'appliquer 1660 kW sur l'inducteur pour compenser ces pertes thermiques.

Puissance appliquée sur l'inducteur (kW)	1 000	2 000	3 000
Hauteur du dôme h(R) (mm)	150	295	450
» motrice moyenne h_m (mm)	62	122	186
Vitesse de l'acier dans les tubulures (ms^{-1})	0,3 à 0,42	0,42 à 0,59	0,52 à 0,73
Débit massique (t/mn^{-1})	4 à 5,6	5,5 à 7,7	6,8 à 9,5
Variation de températures en 30 mn (°C)	—24	+12	+48

Une variante ([2]) permet d'effectuer le traitement en continu en réglant indépendamment le brassage par recyclage interne intense et le débit continu beaucoup plus faible de l'acier à travers l'appareil.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

([1]) Brevet Français n° 1.545.666, Soc. Aciers Fins de l'Est, 27 juillet 1967.

([2]) Brevet Français, n° P. V. 70.482, Soc. Aciers Fins de l'Est, 4 juin 1970.

(Société des Aciers Fins de l'Est,
Billancourt,
Société Anonyme Heurtey,
32, *rue Guersant,*
75-*Paris*, 17e.)

MÉTALLURGIE. — *Sur l'oxydation du zirconium sous basse pression d'oxygène.*

Note (*) de MM. **Michel Dechamps** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

On propose un modèle semi-quantitatif de l'oxydation du zirconium sous basse pression d'oxygène qui rende compte et de la linéarité de la cinétique initiale d'oxydation et de la durée de cette cinétique linéaire.

Nous avons déjà montré ([1]) que la cinétique d'oxydation du zirconium sous basse pression d'oxygène pouvait être décomposée en deux périodes : la première correspond à une cinétique d'oxydation linéaire, la seconde à une cinétique pseudo-parabolique assez semblable à ce qui est observé lors d'oxydation sous pression atmosphérique. Nous avons interprété qualitativement ces résultats ([2]) en émettant l'hypothèse que la période à cinétique linéaire était liée à la non-saturation du zirconium en oxygène à l'interface métal-oxyde en dépit de la présence d'une couche mince d'oxyde. Le but de cette Note est de fournir une interprétation du rôle joué par la couche d'oxyde durant la période à cinétique linéaire et de développer l'hypothèse précédemment avancée.

On peut tenter de vérifier la validité de cette hypothèse en supposant que le métal dissout une quantité d'oxygène M proportionnelle au temps t : $M = \Phi_e . t$ (Φ_e est le flux dissous par unité de temps). Il est dès lors possible de traiter mathématiquement ce problème en le considérant comme un problème de diffusion à flux constant dans un milieu semi-infini. En prenant comme origine des abscisses l'interface métallique, le flux $\Phi_{(x)}$ qui traverse une tranche d'épaisseur dx est donné par la première équation de Fick :

$$\Phi_{(x)} = -D_2 \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_x,$$

D_2 est coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α supposé indépendant de la concentration et $(\partial C/\partial x)_x$ est le gradient de concentration à l'abscisse x.

Comme $(\partial C/\partial x)$ est fonction du temps, il faut utiliser la deuxième équation de Fick qu'il est possible d'écrire avec des flux :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}.$$

Les conditions aux limites sont :

$$\Phi = \Phi_e \text{ constant} \quad \text{pour} \quad x = 0 \quad \text{et} \quad t > 0,$$
$$C = 0 \quad \text{pour} \quad x > 0 \quad \text{et} \quad t = 0.$$

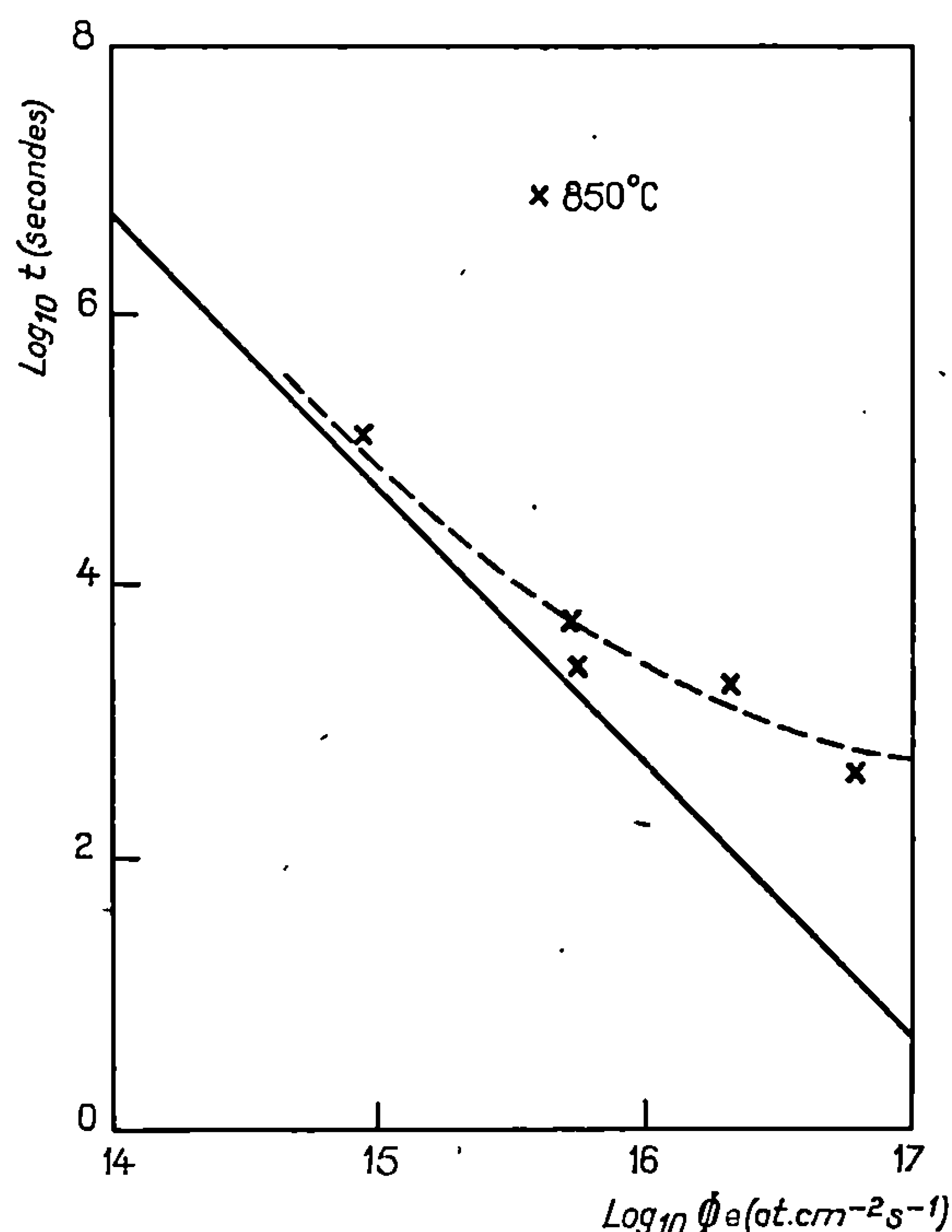
La solution de ce problème est ([3]) :

$$\Phi_{(x)} = \Phi_e \operatorname{erf} c \frac{x}{2\sqrt{D_2 t}},$$

équation qui permet d'exprimer la concentration en oxygène en fonction de l'abscisse ainsi que la concentration superficielle C_s :

$$C_s = 2\Phi_e \sqrt{\frac{t}{\pi D_2}}. \qquad (1)$$

Connaissant Φ_e obtenu expérimentalement ([1]) et le coefficient de diffusion de l'oxygène ([4]), on peut calculer le temps t à l'issue duquel C_s atteindra



Comparaison des valeurs théoriques et espérimentales de la durée des cinéitques linéaires à 850°C [les valeurs expérimentales sont extraites des résultats publiés dans la Note ([1])].

la concentration de 29 atomes % correspondant à la limite de solubilité de l'oxygène dans le zirconium et en déduire ainsi, *a priori*, la durée de la cinétique linéaire.

La concordance entre les valeurs calculées d'après l'équation (1) et les valeurs observées expérimentalement ([1]) n'est pas parfaite (*fig.*). D'une manière générale elle est d'autant meilleure que la température est plus élevée et que les flux Φ_e sont plus faibles, c'est-à-dire que la pression est plus faible. Ces discordances sous pression relativement élevée s'expliquent par le fait qu'une fraction non négligeable du flux Φ_e capté par les échantillons est alors retenue au profit de la constitution d'une couche mince d'oxyde. Par conséquent, le flux réel qui se dissout dans le métal est inférieur à la valeur Φ_e déduite de l'étude cinétique, ce qui accroît d'autant la durée de la cinétique linéaire. Cette hypothèse est

d'autant plus vraisemblable que, sous très basse pression, l'épaisseur de la couche d'oxyde devient de l'ordre de 10^{-5} mm ou moins et sa contribution au gain de masse totale est alors négligeable par rapport à la quantité d'oxygène dissoute dans le métal. La quasi-totalité du flux Φ_e passe donc en solution dans le métal, ce qui correspond aux conditions de validité de l'équation (1).

Cette interprétation mathématique des résultats cinétiques passe toutefois sous silence le rôle de la couche superficielle d'oxyde mince et il est vraisemblable que ce sont ses caractéristiques qui déterminent la valeur de Φ_e.

L'interprétation que nous donnerons ici du rôle joué par la couche superficielle d'oxyde ne saurait être que qualitative étant donnée l'absence totale de données précises concernant ce problème publiées à ce jour.

Si le gradient de concentration en oxygène « actif » (c'est-à-dire en oxygène diffusant est constant à travers l'oxyde), on peut, à l'instant t, représenter le flux Φ_e à l'aide de la première équation de Fick sous la forme

$$\Phi_e = -D_1\left(\frac{C_1 - C_2}{X_1}\right)_t, \tag{2}$$

C_1, concentration superficielle en oxygène « actif »;

C_2, concentration en oxygène « actif » dans l'oxyde à l'interface métal-oxyde;

X_1, épaisseur de la couche d'oxyde;

D_1, coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde.

Un problème important est de déterminer les valeurs de C_1 et C_2.

1° *Concentration à l'interface métal-oxyde* C_2. — Cox et Pemsler [5] ont prouvé que la quantité d'oxygène diffusant par l'intermédiaire des lacunes anioniques de la zircone est négligeable vis-à-vis de celle qui diffuse *via* les courts-circuits de diffusion, tout au moins dans le cas des couches d'oxyde qui se développent à la surface du zirconium. Par conséquent, la concentration C_2 à considérer n'est pas celle de la zircone sous-stœchiométrique au contact du métal, mais celle de l'oxygène « actif » qui diffuse par l'intermédiaire des courts-circuits. Au contact du métal non saturé en oxygène on peut supposer que C_2 est nul ou tout au moins très petit par rapport à C_1.

2° *Concentration superficielle* C_1. — Le même raisonnement nous amène à penser que la concentration superficielle à considérer n'est pas celle de la zircone (stœchiométrique ou non), mais la concentration en atomes d'oxygène adsorbés, donc chimisorbés compte tenu de la température. Si Φ_a et Φ_d désignent les flux adsorbés et désorbés, la concentration C_1 en atomes chimisorbés résulte de l'équilibre superficiel :

$$\Phi_a = \Phi_e + \Phi_d, \tag{3}$$

cet équilibre détermine le taux de recouvrement de la surface θ en atomes chimisorbés ($0 < \theta < 1$). Si N_0 représente le nombre d'atomes d'oxygène par unité de surface d'une monocouche saturée ($\theta = 1$) : $C_1 = \text{Cte}.\theta N_0$.

L'équation (2) donne donc :

$$\Phi_e = \text{Cte}\,\frac{\theta}{X_1}. \tag{4}$$

Expérimentalement, X_1 augmente légèrement pendant la période de cinétique linéaire, on doit donc en conclure que θ varie approximativement dans les mêmes proportions que X_1.

Les ordres de grandeurs des flux incriminés dans ce raisonnement permettent de penser que ce peut être le cas. En effet, sous 10^{-5} Torr et 800°C par exemple, $\Phi_e \# 10^{+15}$ atomes.cm^{-2}.s^{-1}; quant à N_0 il est de l'ordre de 10^{14} atomes.cm^{-2}. On voit donc que si X_1 augmente de 1 %, l'équation (4) laisserait prévoir une diminution de 1 % de Φ_e en admettant que θ reste inchangé, ce qui « libérerait » 10^{13} atomes.cm^{-2}.s^{-1}, soit de quoi constituer une monocourbe complète en 10 s. Il est donc vraisemblable que l'équilibre superficiel est modifié et cette modification ne peut se traduire que par un accroissement de θ qui compense en grande partie l'accroissement de X_1.

En conclusion, il est probable que le flux Φ_e est déterminé dès les premières secondes de l'expérience par la valeur du rapport θ/X_1, valeur qui n'évolue que très lentement durant toute la période à cinétique linéaire par suite d'une augmentation quasi parallèle du taux de couverture θ et de l'épaisseur de la couche d'oxyde X_1.

La durée de la cinétique linéaire est déterminée par le temps à l'issue duquel la concentration en oxygène du zirconium à l'interface métal-oxyde atteint la saturation. Ce modèle ne fait donc pas dépendre la vitesse d'oxydation d'une limitation quelconque de la réaction de transfert de l'oxygène à l'interface métal-oxyde mais uniquement de l'équilibre superficiel des atomes adsorbés et de X_1 dont il faudrait expliquer la grandeur par des considérations thermodynamiques relatives aux équilibres superficiels.

(*) Séance du 2 novembre 1970.

(1) M. Dechamps et P. Lehr, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 169.
(2) M. Dechamps et P. Lehr, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1933.
(3) H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2e éd., Oxford, Clarendon Press, 1959, p. 75.
(4) J. Debuigne, *Thèse*, Paris, 1966; *Métaux Corrosion Ind.*, n° 499, 1967, p. 89, n° 501, 1967, p. 186; n° 502, 1967, p. 235.
(5) B. Cox et J. P. Pemsler, *J. Nucl. Mat.*, 28, n° 1, 1968, p. 73-78.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLURGIE. — *Mise au point de nouvelles conditions d'élaboration du fer pur par fusion au four à plasma fondée sur l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans le métal.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Dillard** et **Bernard Rondot**, présentée par M. Georges Chaudron.

La comparaison des comportements du fer fondu au four à plasma (FP) et du fer purifié par fusion de zone (ZF) vis-à-vis de l'hydrogène cathodique, nous a conduits à modifier le procédé d'élaboration initial ([1]) qui comportait la solidification du métal sous flux d'un mélange d'argon et d'hydrogène. La fusion réductrice à très haute température est suivie d'une désorption de l'hydrogène par maintien du métal fondu sous argon pur.

La purification du fer par fusion au four à plasma appliquée dans notre laboratoire a pour but l'obtention d'un métal particulièrement pur en éléments tels que le carbone, l'oxygène et l'azote ([1]). Le comportement du fer vis-à-vis de l'hydrogène cathodique pouvant constituer un critère

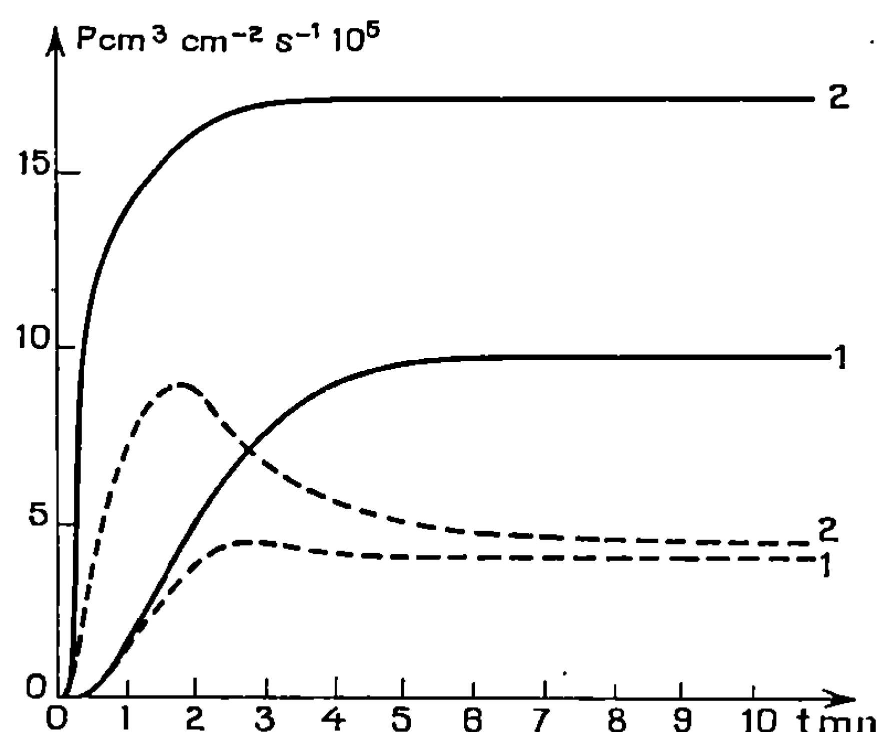


Fig. 1. — Variation de la vitesse de perméation en fonction du temps.
Épaisseur des membranes : $e = 0{,}1$ cm;
Densité de courant : 1, 2 mA.cm^{-2}; 2, 9 mA.cm^{-2}.
——— fer de zone fondue ZF;
- - - - - - fer élaboré au plasma FP.

de perfection physicochimique du métal, nous avons comparé les fers FP et ZF au cours d'expériences de chargement cathodique.

Le métal de base servant à l'élaboration des fers FP et ZF est du fer purifié par chromatographie d'échange d'ions suivie d'une électrolyse ([3]). Selon le but poursuivi (purification en carbone, oxygène et azote, ou élimination ultime des impuretés métalliques) il séra soumis à la fusion au four à plasma ou au traitement de fusion de zone.

Les fers obtenus sont étudiés par application d'une méthode électrochimique déjà décrite ([2]) dans laquelle on mesure la vitesse P de perméation de l'hydrogène à travers des membranes métalliques. Les courbes $P = f(t)$

donnant la variation de la vitesse de perméation en fonction du temps à travers des membranes de fers ZF et FP polarisées cathodiquement dans les mêmes conditions sont tracées sur la figure 1. La forme des courbes dans le cas du fer FP correspond à un phénomène de perméation perturbé [4] et l'examen de l'échantillon après l'expérience de diffusion montre l'existence de soufflures dans le métal. Les courbes relatives au fer ZF ne présentent pas d'anomalies. D'autre part, une étude de la fragilisation du fer ZF par l'hydrogène a été entreprise [5], nous avons procédé à des essais similaires sur le fer FP et étudié l'allongement du fer avant rupture en fonction de la densité du courant cathodique (*fig.* 2).

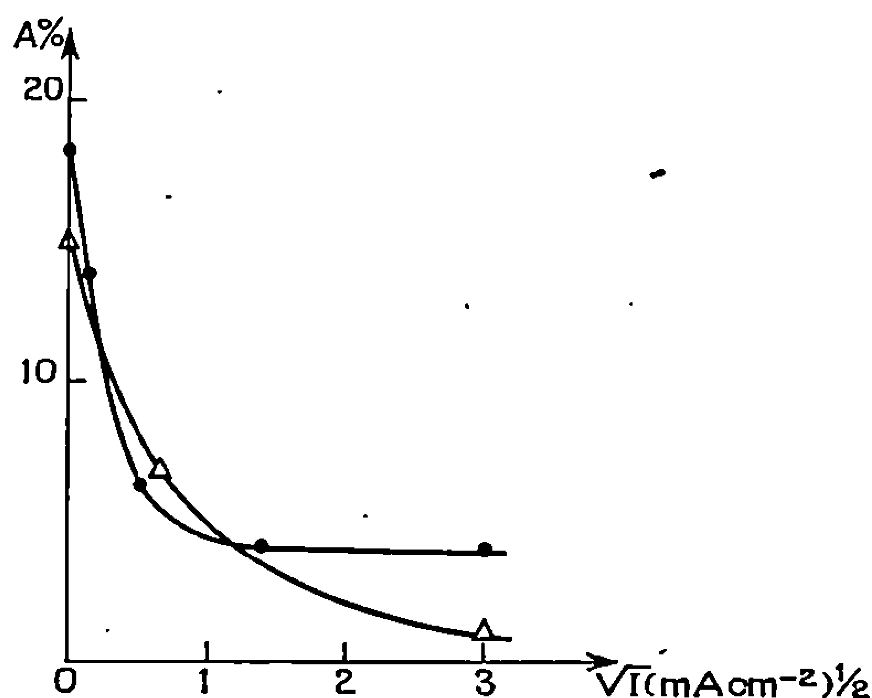


Fig. 2. — Variation de l'allongement à la rupture en fonction de la densité de courant cathodique.

●——● ZF d'après [5];
△——△ FP.

Ces deux types d'expériences montrent une différence de comportement entre le fer FP et le fer ZF. Étant donné la pureté élevée de chacun de ces fers, nous avons attribué la différence des comportements et l'apparition des soufflures dans le fer FP lors du chargement cathodique, au procédé d'élaboration sous plasma. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié la structure d'un échantillon élaboré au four à plasma avec comme matériau de départ du fer ZF qui, rappelons-le, ne présente pas le phénomène de soufflure au cours du chargement cathodique.

Le métal fondu sous le plasma (A + 7 % H_2) se présente sous la forme d'une sphère légèrement aplatie, la température équatoriale de l'échantillon est comprise entre 2 500 et 2 800°C; au contact de la nacelle refroidie, le métal se trouve à une température inférieure au point de fusion. La nécessité d'une purification homogène nous conduit à effectuer deux fusions successives, la partie de l'échantillon non fondue lors du premier traitement étant portée à la température la plus élevée lors du second. Toutefois, le maintien d'un fort gradient thermique dans l'échantillon lors de la dernière fusion doit avoir une grande influence sur la cristallisation.

Lors de la solidification, une partie de l'hydrogène dissous dans le fer liquide précipite dans le métal en provoquant la formation d'une retassure. Le refroidissement en phase solide s'effectuant sous flux du mélange d'argon et d'hydrogène ($A + 7\ \%\ H_2$), la vitesse de refroidissement élevée pourrait entrainer une sursaturation en hydrogène lors du changement de phase du fer γ en fer α.

L'examen micrographique de l'échantillon a permis de mettre en évidence l'existence de fissures aux joints séparant certains grains du reste de la matrice (*fig.* 3). Ces grains qui prennent naissance dans la partie la plus

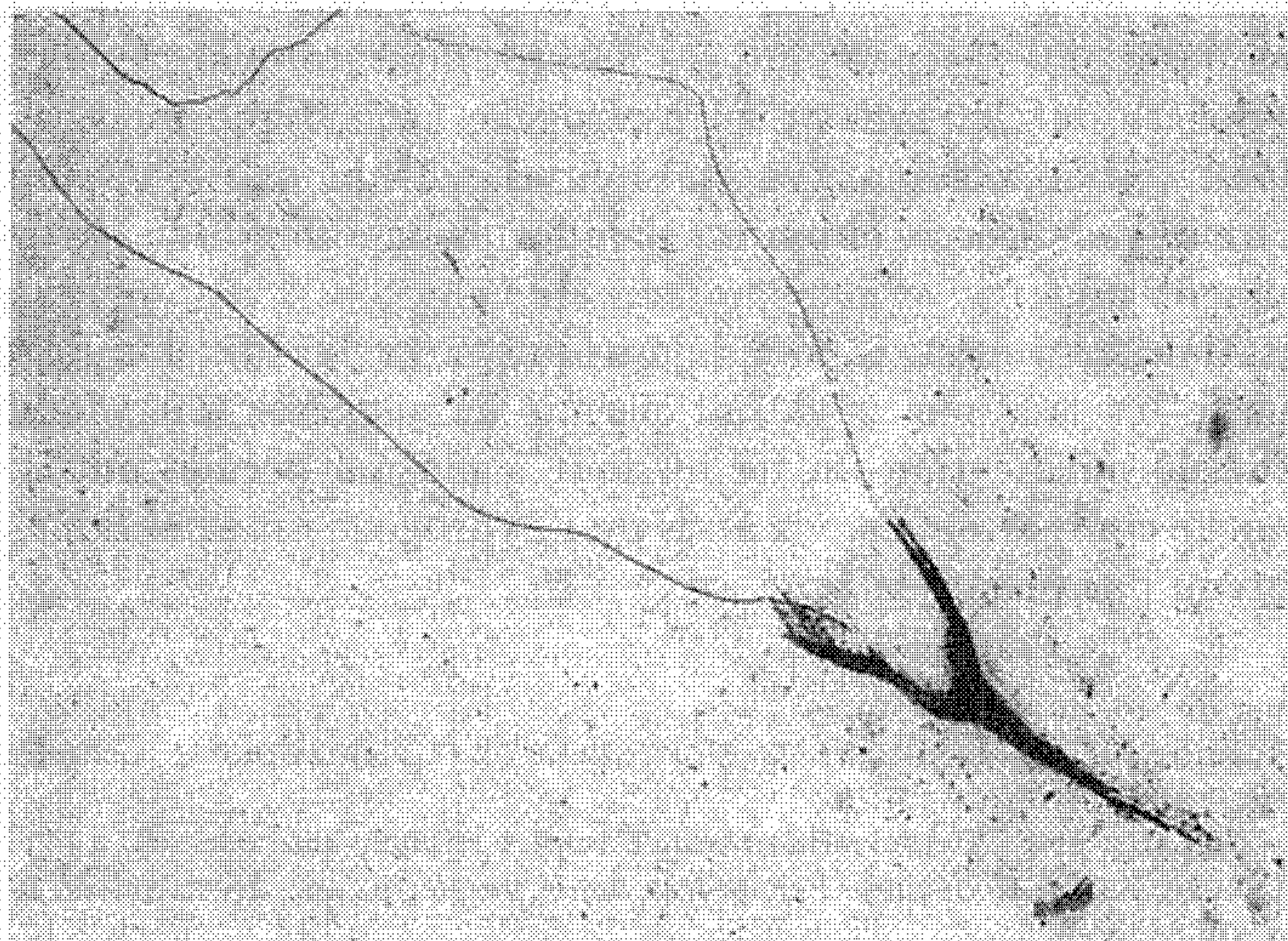


Fig. 3. — Fissuration intergranulaire dans le fer FP brut. (G × 160).

froide de l'échantillon, ont une croissance verticale et présentent une nette désorientation vis-à-vis du reste de l'échantillon. L'existence de tels grains nous a conduits à penser que la recristallisation en phase α ne peut être complète, l'échantillon séjournant une dizaine de secondes dans le domaine de température où les joints de grains ont une mobilité appréciable [6]. Effectivement, un recuit de 15 h à 800°C sous hydrogène provoque la disparition des grains désorientés identifiés avant recuit. Les fissures ne disparaissent pas et servent d'amorce aux soufflures qui se forment lors d'un chargement cathodique ultérieur (par exemple : 9 mA.cm^{-2} pendant 15 mn dans $H_2SO_4N + 5$ mg.l^{-1} de As_2O_3).

Nous avons attribué la formation des fissures à l'existence simultanée d'une sursaturation en H_2 et d'une structure hors d'équilibre, siège de tensions importantes. Il convenait d'agir sur l'un de ces facteurs afin

d'obtenir un fer exempt des défauts susceptibles de provoquer l'apparition des soufflures au cours du chargement cathodique. Une modification appréciable de la cinétique de refroidissement de l'échantillon posant des problèmes technologiques importants, il nous a semblé plus aisé d'agir sur la sursaturation en hydrogène. Nous avons effectué une désorption de l'hydrogène du fer liquide; pour cela, après avoir réalisé la fusion réductrice (A + 7 % H_2), nous avons maintenu le métal fondu sous un plasma d'argon et opéré la solidification sous ce gaz.

L'examen micrographique d'une section d'échantillon ainsi obtenu montre la disparition de la retassure attribuée plus haut à la sursaturation en hydrogène lors de la solidification. Nous constatons toujours l'existence des grains désorientés, cependant, les fissures intergranulaires ont disparu. Les expériences de chargement en hydrogène cathodique menées sur des échantillons élaborés suivant cette nouvelle technique ont donné des résultats analogues à ceux obtenus sur le fer de zone fondue : les soufflures n'apparaissent plus.

L'utilisation des connaissances déjà acquises sur la diffusion de l'hydrogène dans le fer très pur nous ont permis de suggérer une modification du procédé de purification du fer au four à plasma permettant d'obtenir un fer dont le comportement vis-à-vis de l'hydrogène est semblable à celui du fer obtenu par fusion de zone.

(*) Séance du 16 novembre 1970.

(1) B. Rondot, P. Antoniucci, J. Montuelle et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 363.

(2) J.-L. Dillard et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1173.

(3) Vu Quang Kinh, *Colloque : Fer de très haute pureté*, p. 49; *Mém. scient. Rev. Mét.*, 65, 15 juin 1968.

(4) J.-L. Dillard, Communication aux Journées d'Automne de la Métallurgie, 1969 (*Revue de Métallurgie*) (à paraître).

(5) M. Cornet, W. Raczynski et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1643.

(6) P. Morgand, *Colloque : Fer de très haute pureté*, p. 309; *Mém. scient. Rev. Mét.*, 65, 15 juin 1968.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLURGIE. — *Sur les procédés permettant l'accroissement de la vitesse de refroidissement de trempe et l'atténuation ou la suppression des défauts par modification des propriétés superficielles de l'éprouvette de métal.* Note (*) de MM. **Gérard Beck** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

On perturbe ou l'on supprime la couche de caléfaction en déposant, à la surface du métal, un film mince d'une substance mauvaise conductrice de la chaleur. Corrélativement, la transition caléfaction-ébullition nucléée est soit étalée, soit radicalement supprimée, ce qui réduit considérablement les risques d'apparition de défauts de trempe.

Dans la présente Note, nous désirons énumérer et classer les différents procédés mis au point par l'un d'entre nous et ses collaborateurs [(1) à (8)] pour accroître la vitesse de refroidissement au cours de la trempe dans un liquide vaporisable et réduire les risques de déformation ou de fissuration des pièces trempées.

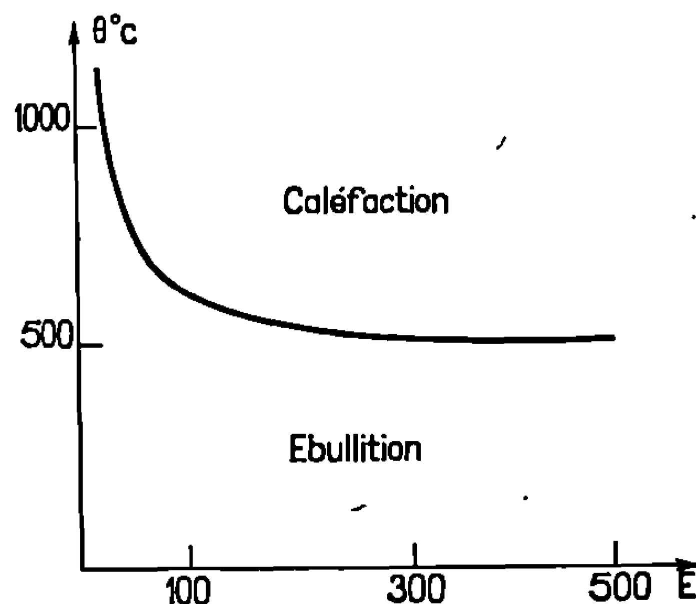


Fig. 1. — Relation entre la température limite de trempe sans caléfaction et le coefficient d'arrachement thermique, ou effusivité $E = \sqrt{\lambda C \rho}$ de la surface d'une éprouvette trempée dans de l'eau à 20°C.

Il se trouve en effet qu'en éliminant ou en perturbant la caléfaction, on peut à la fois accélérer le refroidissement et supprimer ou atténuer les défauts de trempe. Ce fait permet de s'évader du dilemne dans lequel paraît se trouver le praticien quand il doit choisir entre un refroidissement très rapide accompagné de gros risques de création de défauts de trempe et un refroidissement lent qui ne permet pas d'éviter les transformations avec diffusion.

L'un d'entre nous avait montré que l'on peut abaisser la température de contact brusque entre le métal et le liquide de trempe en recouvrant

la surface métallique d'un très mince dépôt d'une substance de faible effusivité thermique $E = \sqrt{\lambda C \rho}$ [(1), (2), (8)]. Ses collaborateurs, F. Moreaux [(6), (7)] et J. C. Chevrier [(4), (5)] ont établi que la présence, sur le métal, d'une couche d'une substance de faible conductivité thermique

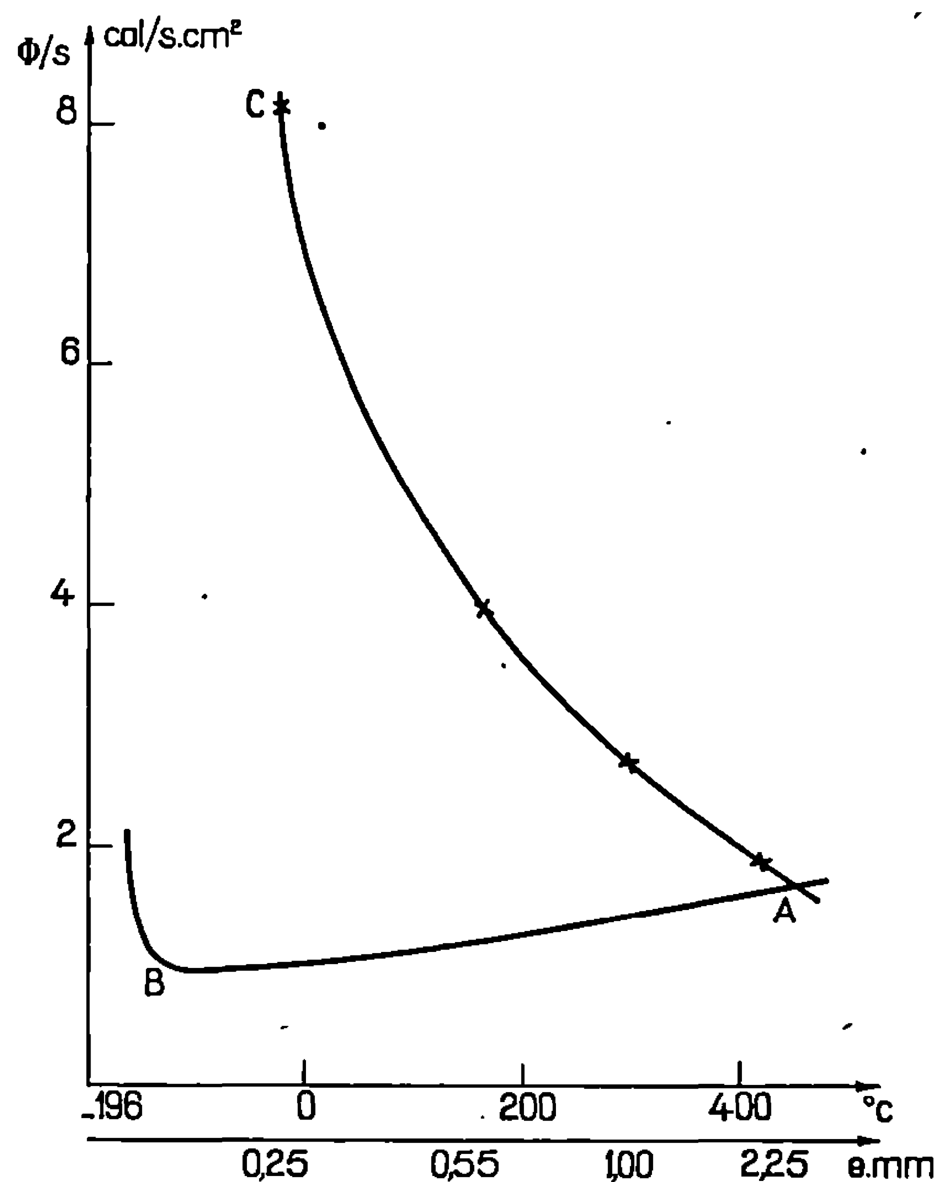


Fig. 2. — Trempe dans l'azote liquide d'une éprouvette cylindrique en nickel de 10 mm de diamètre et 10 mm de hauteur.

Variation de la densité de flux de chaleur entre l'éprouvette et le liquide en fonction de la température initiale de trempe pour :

AB l'éprouvette nue pendant la caléfaction,

AC l'éprouvette enrobée d'une couche d'anhydride d'épaisseur égale à l'épaisseur critique.

Sur l'axe des abscisses, nous avons noté la valeur critique de l'épaisseur du dépôt qui correspond à chaque température initiale de trempe.

permet de dérégler le mécanisme d'entretien du film de caléfaction ce qui, suivant l'épaisseur de cette couche, substitue, soit l'ébullition nucléée, soit l'ébullition larvée [(6), (7)] à la caléfaction.

On voit que, dans les deux cas, il s'agit de déposer une substance mauvaise conductrice de la chaleur sur la surface. Dans le premier, le dépôt doit être très mince et constitué par une substance de faible chaleur volumique, ce qui réduit malencontreusement la liste des substances utilisables en pratique. Dans le second, il faut régler l'épaisseur du dépôt à une valeur déterminée [(4), (5), (9)]. Cette possibilité de réglage de l'épaisseur élargit d'ailleurs le choix des substances utilisables.

Les figures 1 et 2 concrétisent les possibilités d'application des deux méthodes.

La première montre que, dans le cas de la trempe dans l'eau à 20°C, la valeur maximale de l'effusivité E de la substance constituant le dépôt qui supprime radicalement la caléfaction est d'autant plus faible que la température initiale de trempe est plus élevée. Alors qu'à 700°C E doit être de 113 $kcal.m^{-2}.{}^{o}C^{-1}.h^{-1/2}$, ce qui est très facile à réaliser en pratique puisque la plupart des oxydes ont une effusivité de cet ordre de grandeur, à 1000°C, il faudrait une substance dont l'effusivité soit de l'ordre de 30, ce qui élimine pratiquement toutes les substances minérales que l'on puisse déposer sur un métal.

La figure 2 définit les conditions de trempe sans caléfaction dans l'azote liquide. La substance mauvaise conductrice de la chaleur utilisée est de l'anhydrite irréversible [(4), (5), (9)]. La courbe AC définit les meilleures conditions de refroidissement que l'on puisse réaliser aux différentes températures grâce au dépôt d'épaisseur critique (4). Elle met en évidence la limite au-dessus de laquelle la technique devient inutilisable : au-dessus de 450°C environ (abscisse du point A) le frein que constitue la résistance thermique du dépôt l'emporte sur celui que constituerait le film de caléfaction.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) G. Beck, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 793.
(2) G. Beck, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1227.
(3) F. Moreaux et G. Beck, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 74.
(4) J. C. Chevrier et G. Beck, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 892.
(5) J. C. Chevrier et G. Beck, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1276.
(6) F. Moreaux et G. Beck, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 523.
(7) F. Moreaux et G. Beck, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1207.
(8) G. Beck, *Thèses*, Nancy, 1968.
(9) J. C. Chevrier, *Thèse de Spécialité*, Nancy, 1970.

(*Laboratoire de Métallurgie associé au C.N.R.S. n° 26, Groupe de Métallurgie et Chimie du Solide, E.N.S.M.I.M., Parc de Saurupt, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Transition lamelles/dendrites pour l'eutectique* $Al\text{-}Al_2Cu$. Note (*) de MM. **Georges Pflieger** et **Francis Durand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans l'eutectique $Al\text{-}Al_2Cu$, le composé défini est en équilibre avec une solution solide à base d'aluminium, à la température de 548°C et pour une concentration en cuivre C = 33 %. La microstructure est lamellaire. Par solidification unidirectionnelle, il est possible d'orienter ces lamelles et de contrôler leurs conditions de croissance. Lorsque la composition du liquide

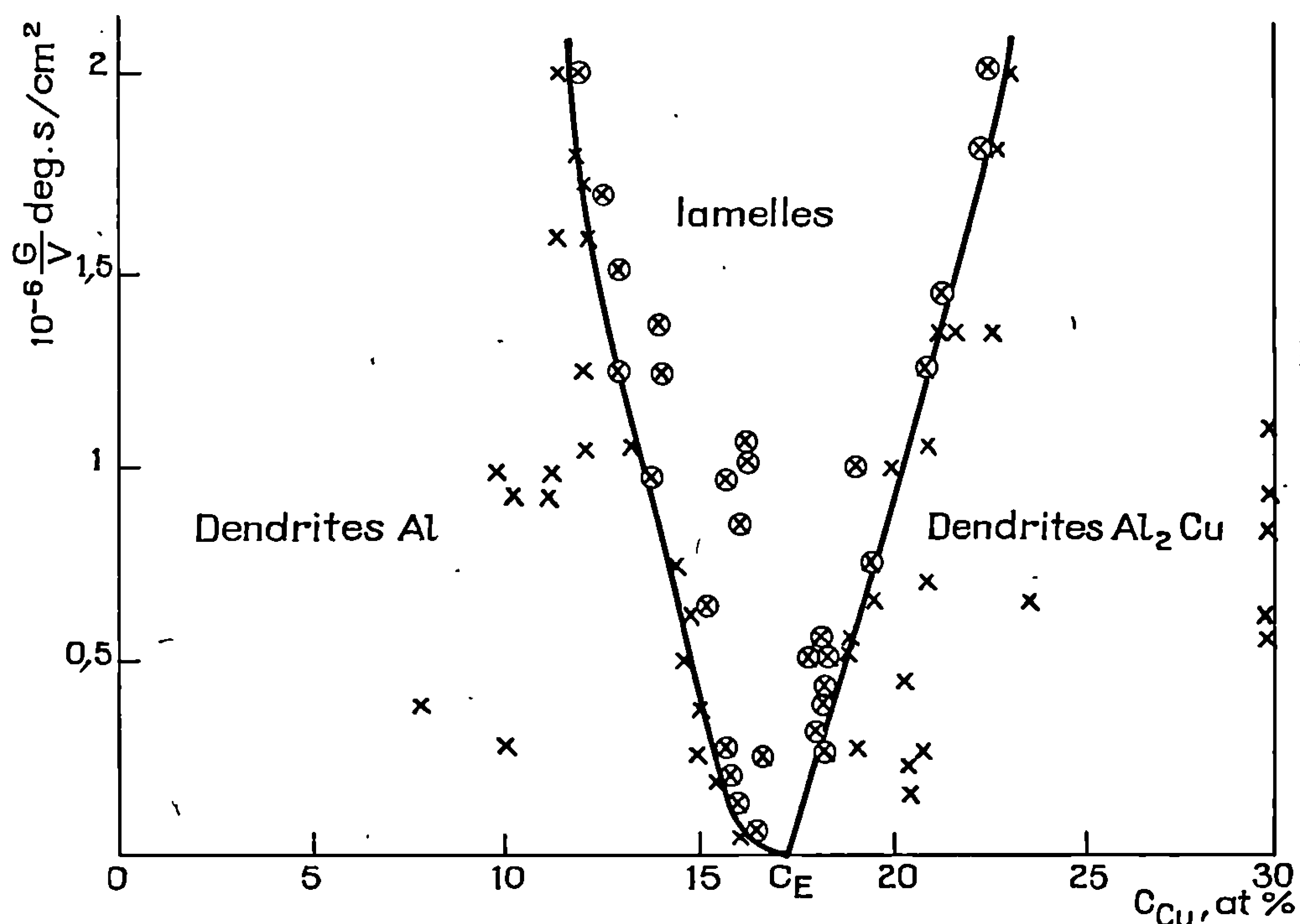


Fig. 1. — Région couplée expérimentale du système eutectique $Al\text{-}Al_2Cu$.
⊗ échantillon à structure lamellaire;
× échantillon à structure dendritique.

s'écarte de la composition eutectique, des dendrites se forment. Cependant la structure lamellaire peut subsister pour certaines conditions de croissance Nous les avons déterminées par une méthode analogue à celle que Mollard et Flemings [(1), (2)] ont utilisée pour l'eutectique Pb-Sn; nous solidifions unidirectionnellement des alliages dont la composition est voisine de celle de l'eutectique en réglant le gradient G et la vitesse V; nous observons au microscope optique la microstructure obtenue.

Le dispositif expérimental comporte un four à résistance fonctionnant à puissance constante. Il se déplace par rapport au creuset en graphite qui reste fixe. La vitesse de déplacement varie entre 0,2 et 10 cm/h. Une chambre de refroidissement peut pénétrer plus ou moins profondément dans le laboratoire du four, ce qui permet de faire varier le gradient de 70 à 200°C/cm. La température est mesurée par un thermocouple « chromel-alumel »

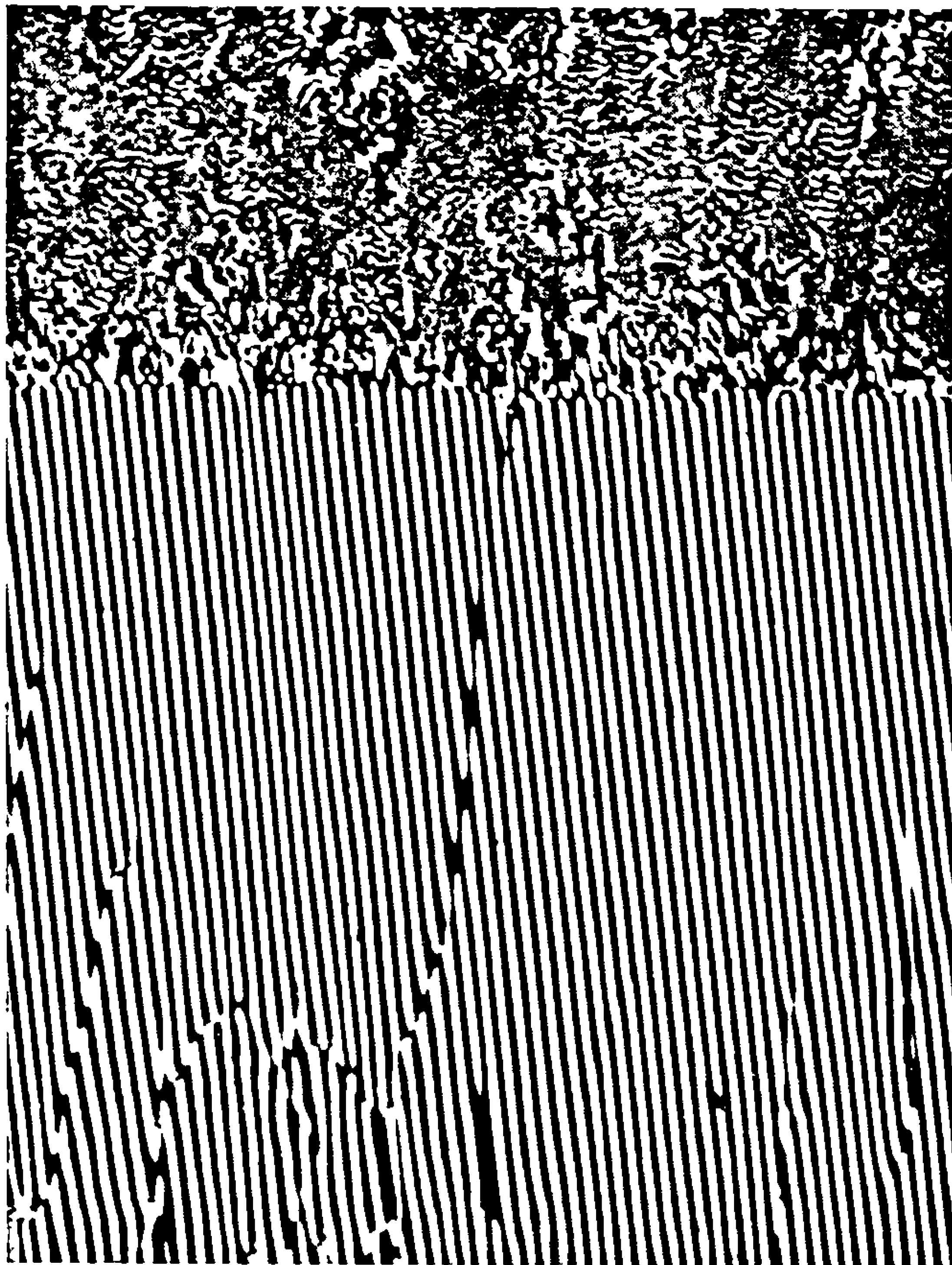


Fig. 2. — Interface plane trempée.

protégé par une légère couche d'oxyde et plongeant directement dans l'alliage. A l'aide d'un deuxième thermocouple, situé à 10 mm du premier suivant l'axe du creuset, nous avons vérifié que la vitesse de déplacement du four est la même que celle de l'interface plane.

Les alliages préparés à partir de cuivre et d'aluminium 99,995 % sont maintenus pendant 12 h à 900°C, puis coulés dans une lingotière ayant la dimension du creuset. L'échantillon est ensuite soumis à la solidification unidirectionnelle, puis sa section est observée au microscope. Certaines plages intéressantes sont découpées et analysées chimiquement.

Les résultats des 60 manipulations ainsi effectuées sont groupés sur un diagramme représentant le rapport G/V en fonction de la concentration

initiale Co (*fig.* 1) : les croix représentent les échantillons dendritiques; les croix à l'intérieur d'un cercle, les échantillons lamellaires. Ceci permet de tracer deux courbes de transition lamelles/dendrites.

Dans tout le domaine lamellaire ainsi délimité, la croissance procède avec une interface moyenne plane, que la figure 2 représente en coupe longitudinale sur un échantillon trempé.

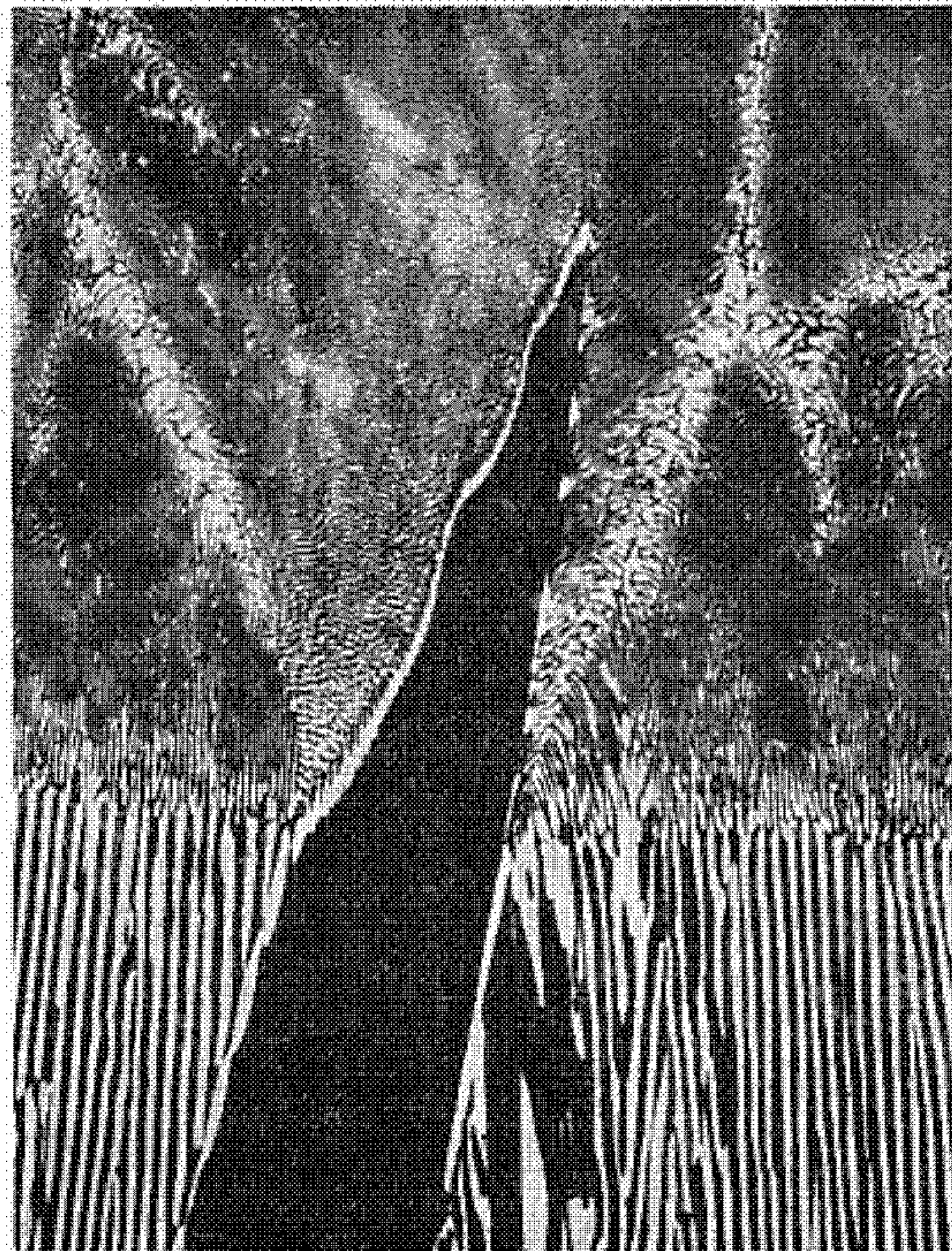


Fig. 3. — Section longitudinale d'une dendrite de Al_2Cu. Interface trempée.

A l'extérieur, les dendrites se développent en avant de l'interface plane. La figure 3 représente une dendrite de Al_2Cu qui pointe en avant de l'interface.

A l'intérieur du domaine lamellaire, pour de forts gradients et de faibles vitesses telles que les conditions de solidification s'approchent de la transition lamelles/dendrites, nous avons observé une forte augmentation du nombre de défauts lamellaires. Cependant il n'apparaît aucune structure transitoire. En effet, nous n'avons pas observé de formation de cellules : cette structure se produit uniquement quand une impureté comme par exemple le silicium est ajoutée à l'alliage. D'autre part, il n'y a pas de formation de bâtonnets : Mollard et Flemings [(1), (2)] avaient observé une telle

modification dans le système Pb-Sn, mais pour de forts écarts de concentration atteignant 15 %; la fraction volumique du plomb passe alors de 50 à 28 %; elle devient donc inférieure à 30 %, seuil à partir duquel on admet que les bâtonnets peuvent se former. Pour le système Al-Cu la fraction volumique passe de 59 à 48 % : il est donc normal que les bâtonnets n'apparaissent pas.

Enfin aux très faibles vitesses, inférieures à 1 cm/h, nous n'avons pas observé la dégénérescence que Chadwick a signalée [(3), (4), (5)]. Cependant la faiblesse des gradients qu'il a utilisés, environ 40°C/cm, peut expliquer le désaccord constaté.

(*) Séance du 16 novembre 1970.

(1) F. R. Mollard et M. C. Flemings, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 1526.
(2) F. R. Mollard et M. C. Flemings, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 1534.
(3) G. A. Chadwick, *J. Inst. Metals*, 91, 1962-1963, p. 169-173.
(4) G. A. Chadwick, *J. Inst. Metals*, 91, 1962-1963, p. 298-303.
(5) G. A. Chadwick, *J. Inst. Metals*, 91, 1963-1964, p. 18-20.

(*Laboratoire de Thermodynamique*
et Physicochimie métallurgiques
associé au C. N. R. S. L. A. n° 29,
E.N.S.E.E.G.,
18, *rue Hoche*, 38-*Grenoble*,
Isère.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Diagramme de phases du poly*-L-γ-*glutamate de benzyle dans le domaine de la transition hélice-chaîne.* Note (*) de Mme **Ève Marchal**, MM. **Claude Strazielle** et **Henri Benoit**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude du diagramme de phases du poly-L-glutamate de benzyle dans le mélange acide dichloracétique-heptane dans le domaine de compositions correspondant à la transition hélice-chaîne. Modifications que présente le diagramme quand la masse moléculaire ou la concentration du polypeptide varie.

On sait que les polypeptides adoptent dans certains solvants comme l'acide dichloracétique (ADC) une conformation de chaîne statistique, tandis que dans d'autres solvants tels que le chloroforme ou le dichloréthane, ils se présentent sous une forme hélicoïdale [1]. Lorsque le polypeptide est dissous dans un mélange de ces deux types de solvants, il est possible de le faire passer d'une conformation à l'autre, c'est-à-dire d'induire d'une façon réversible la transition hélice-chaîne en faisant varier, soit la composition du mélange, soit la température [2].

Récemment il a été montré par différentes méthodes que le poly-L-γ-glutamate de benzyle (PLGB) présente cette transition non seulement dans les conditions décrites ci-dessus, mais aussi lorsqu'il est en solution dans un mélange constitué par l'ADC et un précipitant du polypeptide (heptane ou cyclohexane) [3]. Considérons, par exemple, le PLGB en solution dans le mélange ADC (55 %)-heptane (45 %) aux environs de 35° : il adopte dans ces conditions la conformation hélicoïdale et le passage de la forme hélice à la forme chaîne a lieu en abaissant la température; si l'on refroidit davantage, il y a démixtion à partir d'une solution où la molécule est sous forme chaîne. Par contre, si à température constante, mais supérieure à 30°, on ajoute de l'heptane à ce mélange, la précipitation du polypeptide a lieu cette fois-ci à partir d'une solution de macromolécules en hélice.

Il était donc intéressant d'étudier en détail le diagramme de phases de ce système au voisinage de la transition obtenue sur les solutions diluées.

Pour cela nous avons déterminé la température de précipitation ou de dissolution du PLGB (décelée à l'œil par l'apparition ou la disparition du trouble) en fonction de la composition du mélange ADC-heptane dans le domaine $0{,}45 < u_1 < 0{,}55$ où u_1 représente la fraction en volume de l'ADC. Les solutions sont immergées dans un bain thermostaté dont la vitesse d'échauffement (ou de refroidissement) est de l'ordre de 1° en quelques minutes.

La figure 1 montre le diagramme de phases ainsi obtenu pour un PLGB de masse moléculaire M = 210 000 à une concentration C égale à 0,7 g/100 ml. Le domaine d'existence de la solution (domaine I) est séparé

de la région où il y a démixtion (domaine II) par une courbe en forme de zigzag incliné constitué par les segments de droite AB, BC et CD. Un point situé à droite de cette courbe représente, à haute température, une solution de polypeptide sous forme d'hélice et sous forme chaîne à basse température. La zone intermédiaire délimitée par les deux demi-droites en pointillées, correspond au domaine de la transition hélice-chaîne et a été déterminée par mesure du pouvoir optique rotatoire.

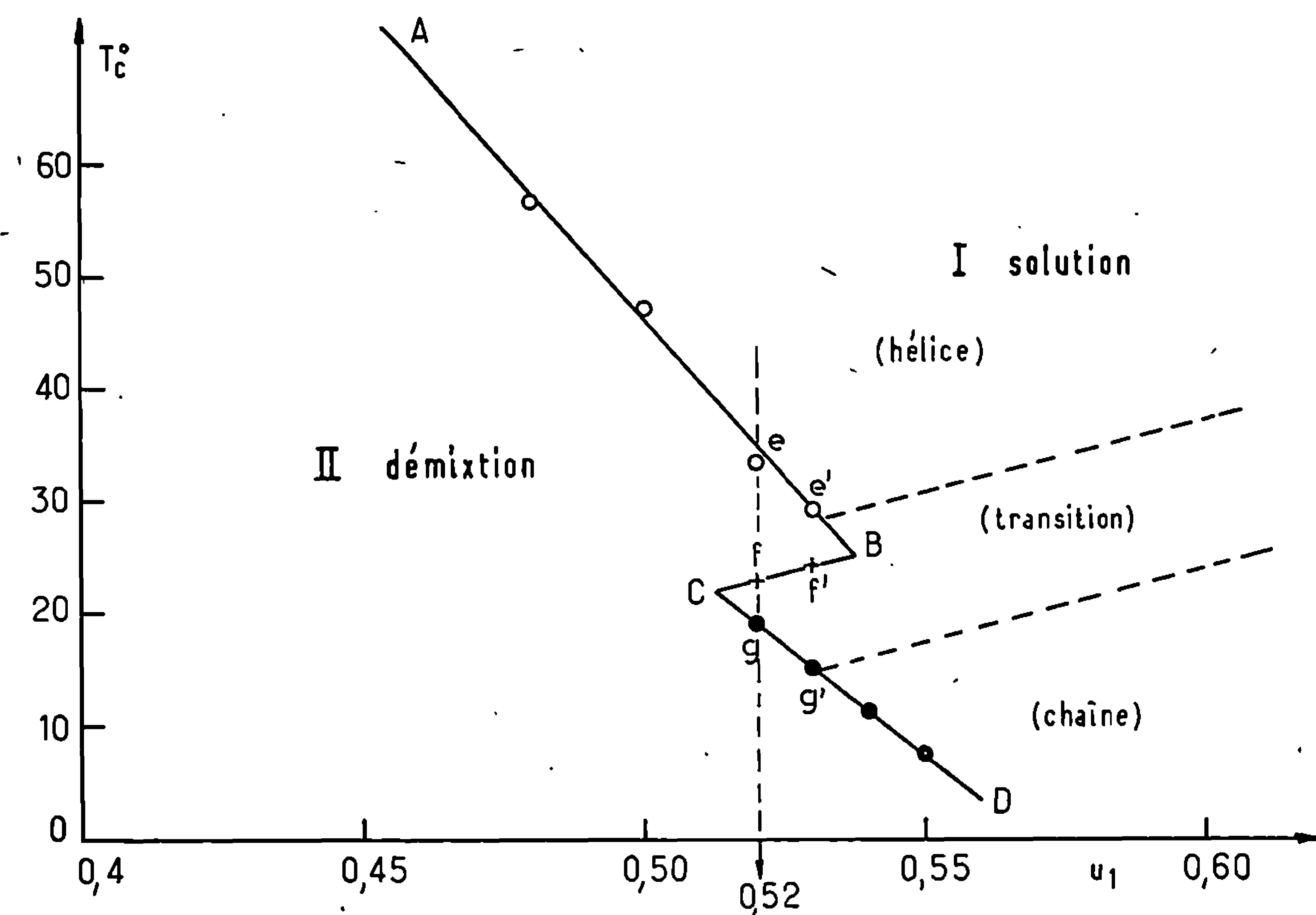


Fig. 1. — Diagramme de phases du PLGB (M_w = 210 000) en solution dans le mélange ADC - heptane (C = 0,7 %).

C'est dans ce dernier domaine que se trouve placée l'anomalie de la courbe de démixtion et les solutions dont la composition u_1 est comprise entre celle des points B et C présentent un comportement particulier : pour $u_1 = 0{,}52$ par exemple, quand on abaisse la température, la solution reste limpide jusqu'au point (*e*); elle est trouble entre (*e*) et (*f*), devient de nouveau limpide entre (*f*) et (*g*) puis se trouble une seconde fois en dessous du point (*g*). Ce phénomène de double précipitation est également observé pour $u_1 = 0{,}53$ (points *e'*, *f'*, *g'*). La discontinuité de la courbe de démixtion peut s'expliquer, du moins qualitativement, en admettant que les équilibres de phases de l'espèce chaîne et hélice sont nettement différents. Il est assez remarquable de constater cependant que les deux segments de droite AB et CD qui correspondent, l'une à l'espèce hélice, l'autre à

l'espèce chaîne, ont des pentes très voisines. Notons enfin que l'expérience que nous venons de décrire est parfaitement réversible que l'on opère par abaissement ou par élévation de la température.

Nous avons ensuite examiné les modifications que présente ce diagramme de phases quand certains paramètres comme la masse moléculaire du PLGB ou sa concentration varient. Les diagrammes de phases obtenus pour trois PLGB de masse moléculaire égale à 59 000, 210 000 et 800 000 et à des concentrations comprises entre 0,1 et 1 %, sont similaires à celui de la figure 1. On constate uniquement un déplacement des segments de droite AB et CD vers les forts pourcentages en ADC quand la masse

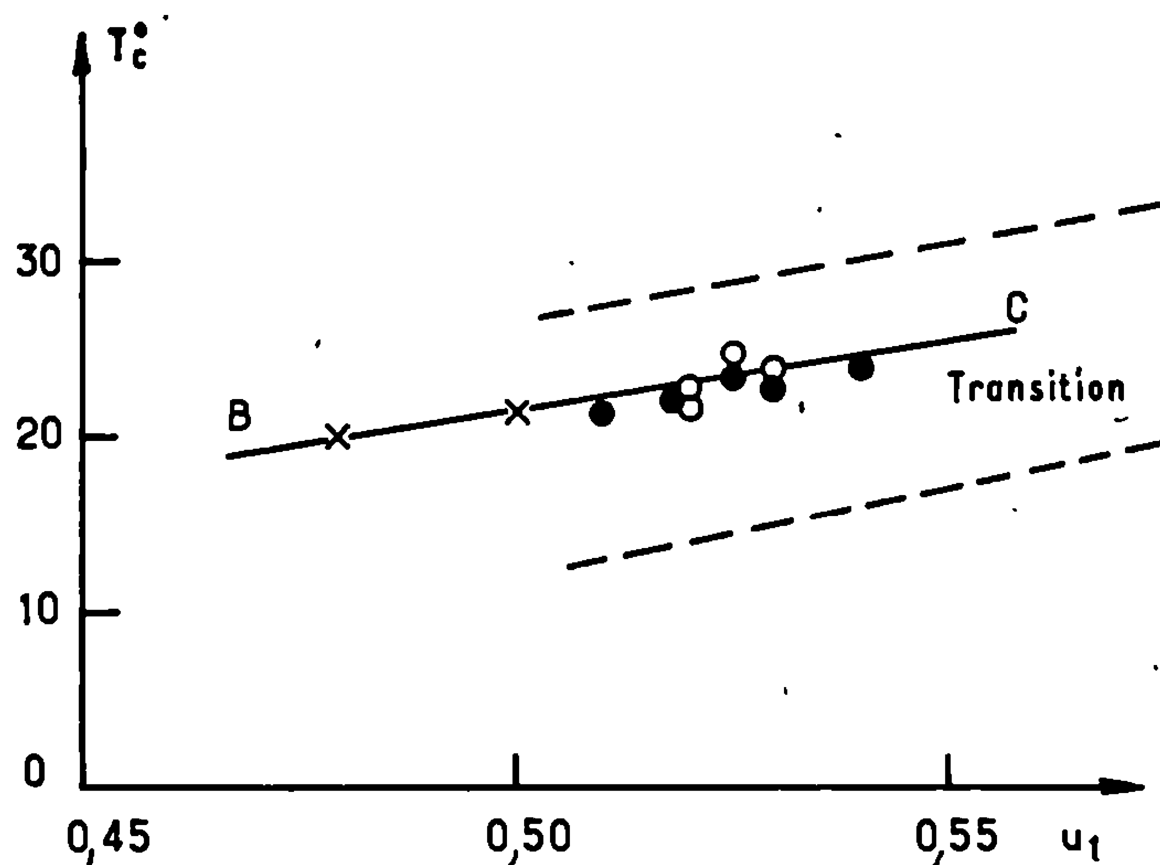


Fig. 2. — Variation de la température de reprécipitation ou de redissolution (points du type *f*) en fonction de la composition u_1 du mélange pour trois PLGB à différentes concentrations.

× M_w = 59 000 (C = 0,36 et 1 %);
○ M_w = 210 000 (C = 0,4 et 0,7 %);
● M_w = 800 000 (C = 0,1 et 0,4 %).

moléculaire (à concentration constante) et la concentration (à masse moléculaire identique) augmentent. Les différents segments AB et CD restent cependant parallèles entre eux. Notons aussi que pour une concentration relativement faible (C = 0,4 %) du polypeptide de masse moléculaire élevée (M = 800 000), les points de précipitation ou de dissolution relatifs à la forme hélice ou la forme chaîne (droite AB et CD) ne sont plus parfaitement réversibles.

Nous avons toujours observé, quelles que soient les conditions expérimentales, la discontinuité du diagramme de phases représentée par le segment BC. Tous les points particuliers du type (*f*) de la figure 1 se placent sur une même droite comme le montre la figure 2. Ainsi, pour une même composition du mélange ces points de précipitation ou de

redissolution sont indépendants de la masse moléculaire et de la concentration du PLGB. Ce dernier point est à rapprocher du fait que dans ce domaine de concentrations et pour des masses moléculaires de cet ordre de grandeur, la transition hélice-chaîne est pratiquement indépendante de ces paramètres. La droite BC de la figure 2 obtenue en portant tous points de précipitation de type (*f*), se situe à l'intérieur du domaine de la transition hélice-chaîne et semble correspondre à un taux d'hélicité constant de l'ordre de 70 à 80 %; en fait, ce taux d'hélicité ne peut être chiffré avec une grande précision car pour le mélange ADC-heptane la localisation du domaine de transition semble être très sensible aux faibles quantités d'eau que peuvent contenir les solvants. En résumé, les droites AB et CD relatives à l'équilibre de phases des formes hélice et chaîne s'étendent dans le domaine de la transition; c'est le cas, par exemple, du point *g* sur la figure 1. Ainsi, dans ce domaine, une solution de PLGB a un comportement thermodynamique, du moins en ce qui concerne la précipitation, analogue à celui de la forme chaîne ou de la forme hélice suivant que son taux d'hélicité est, soit inférieur, soit supérieur à 80 % environ.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) P. Doty, J. M. Bradbury et A. M. Holtzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 947.
(2) P. Doty et J. T. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 498.
(3) C. Strazielle, C. Dufour et E. Marchal, *Eur. Poly. J.*, 6, 1970, p. 1133; E. Marchal, C. Dufour et C. Strazielle, *Eur. Polym. J.*, 6, 1970, p. 1147.

(*C. N. R. S.,*
Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67-*Strasbourg,*
Bas-Rhin.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du bromométhylate d'alchornéine, dérivé de la tétrahydro-imidazo-(1.2 a) pyrimidine.* Note (*) de M[me] MICHÈLE CESARIO et M. JEAN GUILHEM, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La structure cristalline du bromométhylate d'alchornéine $[C_{13}H_{22}ON_3]^+ Br^-$ a été résolue par la diffraction des rayons X par les monocristaux. Le système cristallin est orthorhombique, groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$.

Le réseau réciproque a été exploré par voie photographique et la structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés jusqu'à l'obtention d'un facteur résiduel de 10 %.

L'alchornéine, alcaloïde extrait des racines de l'*Alchornea floribunda* et des feuilles de l'*Alchornea hirtella*, a été étudiée par voie chimique et physico-chimique par F. Khuong-Huu, J.-P. Leforestier, G. Maillard et R. Goutarel (1). La résolution de la structure cristalline du bromométhylate

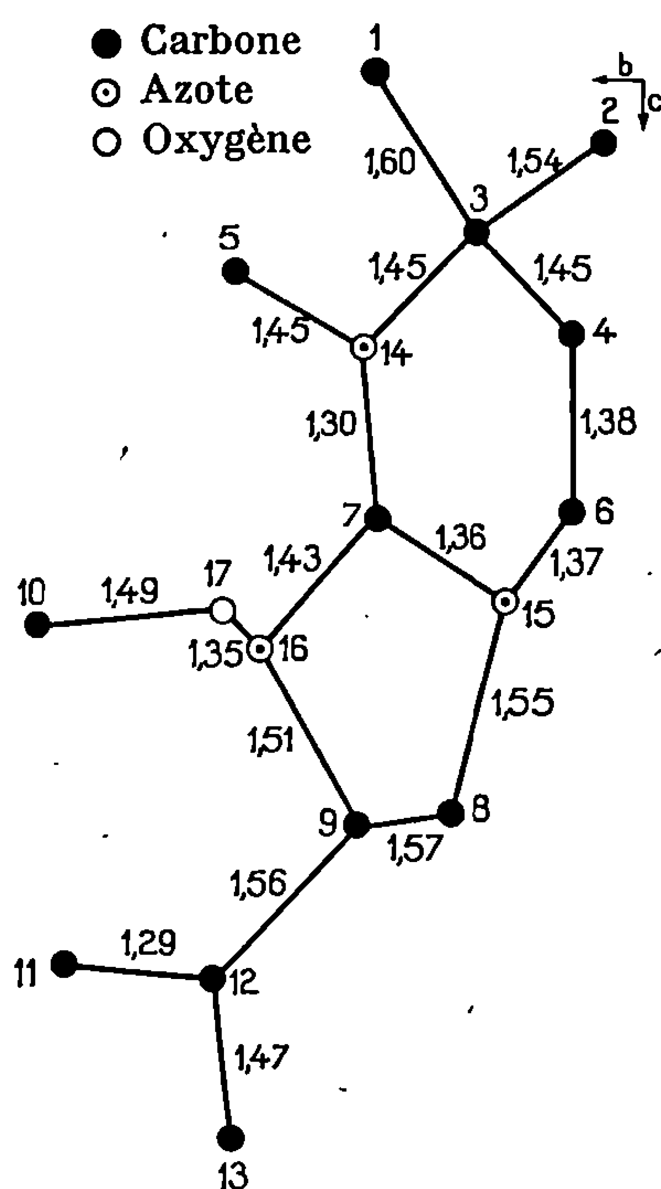


Fig. 1. — Projection 0*kl*. Distances interatomiques (Å).

$[C_{13}H_{22}ON_3]^+ Br^-$, permet de confirmer les résultats obtenus par les spectres de RMN et infrarouge et de préciser la géométrie de la molécule.

MAILLE ET GROUPE SPATIAL. — Le groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$ appartient au système orthorhombique. Les paramètres de la maille élémentaire sont les suivants :

$$a = 6,00 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad b = 14,45 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad c = 17,87 \pm 0,01 \text{ Å};$$

cette maille contient quatre molécules,

MESURE DES INTENSITÉS. — Les réflexions ont été enregistrées sur films superposés, au moyen d'un goniomètre de Weissenberg utilisé selon la technique d'équi-inclinaison, avec le rayonnement K_α du cuivre. Les 842 réflexions indépendantes d'intensité supérieure aux fluctuations du fond continu ont été mesurées au microdensitomètre et corrigées des facteurs de polarisation, de Lorentz et de déformation des taches.

RÉSOLUTION DE LA STRUCTURE. — La position de l'ion brome a été immédiatement déterminée par la fonction de Patterson à trois dimensions.

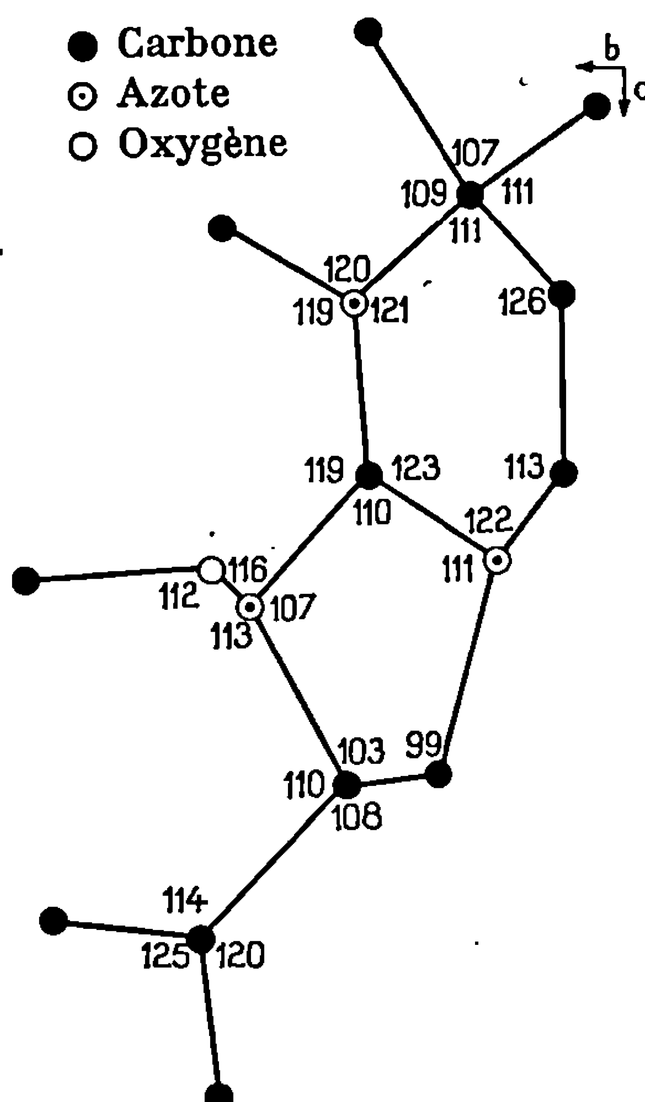


Fig. 2. — Projection 0*kl*. Angles de valence (°).

La première série de Fourier, effectuée en utilisant les phases du brome a permis de localiser les deux hétérocycles, ainsi que le groupement méthoxyle. Cependant, après l'introduction de ces atomes dans les calculs, plusieurs itérations successives ont été nécessaires pour l'identification de l'ensemble des atomes de la molécule.

L'affinement des paramètres atomiques et des coefficients de température par la méthode des moindres carrés a conduit à une valeur du facteur résiduel $R = \Sigma / |F_0| - |F_c| / \Sigma |F_0|$ de 0,105 pour les 842 réflexions observées.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE. — On trouvera les distances interatomiques et les angles de valence au stade actuel de l'affinement, dans les figures 1 et 2.

Le cycle pyrimidinique est plié suivant la ligne joignant l'atome de carbone 3 et l'atome d'azote 15, l'angle des deux plans étant de (180-17°). Le cycle pentagonal est complètement gauche, les distances des atomes

de carbone 8 et 9 au plan moyen atteignant 0,2 Å. L'atome d'azote quaternaire 14 est plan, et la double liaison C=N, 14-7, est particulièrement courte (1,30 Å).

Le plan de la guanidine $C_7N_{14}N_{15}N_{16}$ contient également les atomes de carbone 3,5 et, ce qui semble fortuit, l'atome de carbone 10.

Le plan moyen du pentagone et la chaîne diénique sont pratiquement perpendiculaires (85°), de sorte que la liaison C—H en 9 se trouve pratiquement dans ce dernier plan.

Parmi les distances extramoléculaires, la plus caractéristique (3,55 Å) sépare l'ion brome de l'atome de carbone 10 d'un groupement méthoxyle situé dans une maille adjacente.

(*) Séance du 16 novembre 1970.

(1) F. Khuong-Huu, J.-P. Leforestier, G. Maillard et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2070.

(*Groupe des Laboratoires
du Centre National
de la Recherche Scientifique,
Institut de Chimie
des Substances naturelles,
91-Gif-sur-Yvette,
Essonne.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du nitrate de calcium tétrahydraté.* Note (*) de MM. **André Leclaire** et **Jean-Claude Monier**, présentée par M. Jean Wyart.

Le nitrate de calcium tétrahydraté cristallise avec le groupe $P\,2_1/c$. L'enregistrement des intensités a été fait sur film. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. R final = 0,051. La structure est composée d'unités centrosymétriques $Ca_2(NO_3)_4$, $8\,H_2O$.

L'existence d'hydrates et de solvates du nitrate de calcium a été mise en évidence par plusieurs auteurs [(1), (2) (3)]. Dans le cadre d'une étude de diverses propriétés de ces composés, nous avons entrepris l'analyse radiocristallographique du nitrate de calcium tétrahydraté : $Ca(NO_3)_2$, $4\,H_2O$.

Les cristaux ont été obtenus par refroidissement de $Ca(NO_3)_2$, $4\,H_2O$ fondu. Ils se présentent sous forme d'aiguilles dont l'axe d'allongement est $\vec{a}$. Pour éviter la décomposition des cristaux à l'humidité de l'air, on les a scellés dans des tubes capillaires en verre de Lindemann.

Les caractéristiques de la maille sont les suivantes :

Classe de Laüe : $2/m$.	Groupe spacial : $P\,2_1/c$.
$a = 6,268 \pm 0,006$ Å	$Z = 4$
$b = 9,116 \pm 0,009$ Å	$d_{calc} = 1,90$
$c = 14,830 \pm 0,010$ Å	$d_{obs} = 1,88$
$\beta = 106°30' \pm 20'$	

Ces résultats sont en accord avec les mesures goniométriques de Marignac (4) au choix près de la maille unitaire.

Résolution de la structure. — Les réflexions $0kl$ à $5kl$ ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg munie d'un dispositif intégrateur. 680 réflexions non nulles ont été mesurées avec un microphotomètre Nonius. Les valeurs obtenues ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption du cylindre ($\mu r = 1,0$).

La position du calcium a été déterminée à partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle. Les coordonnées des autres atomes ont été déterminées par la méthode de l'atome lourd.

La structure a été affinée par une méthode de moindres carrés avec le programme SFLS-5 de Prewitt (5). Nous avons fait cinq cycles d'affinement en affectant aux atomes des facteurs d'agitation thermique isotrope et cinq cycles avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope. La pondération utilisée a été :

$$\omega = 0,25 \quad \text{si } |F_0| < 10 \quad \text{et} \quad |F_0| > 150, \quad \omega = 1 \quad \text{si } 14 < |F_0| < 75,$$

avec une interpolation linéaire entre ces bornes. Le facteur de reliabilité final

$$R = \frac{\Sigma \big| |F_0| - F_c \big|}{\Sigma |F_0|} = 0,051.$$

Le facteur R pondéré

$$R_{\omega} = \frac{(\Sigma\omega(|F_0| - |F_c|)^2)^{\frac{1}{2}}}{(\Sigma\omega\,|F_0|^2)^{\frac{1}{2}}} = 0,63.$$

Dans le tableau I sont indiqués les coordonnées numériques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope avec l'écart type.

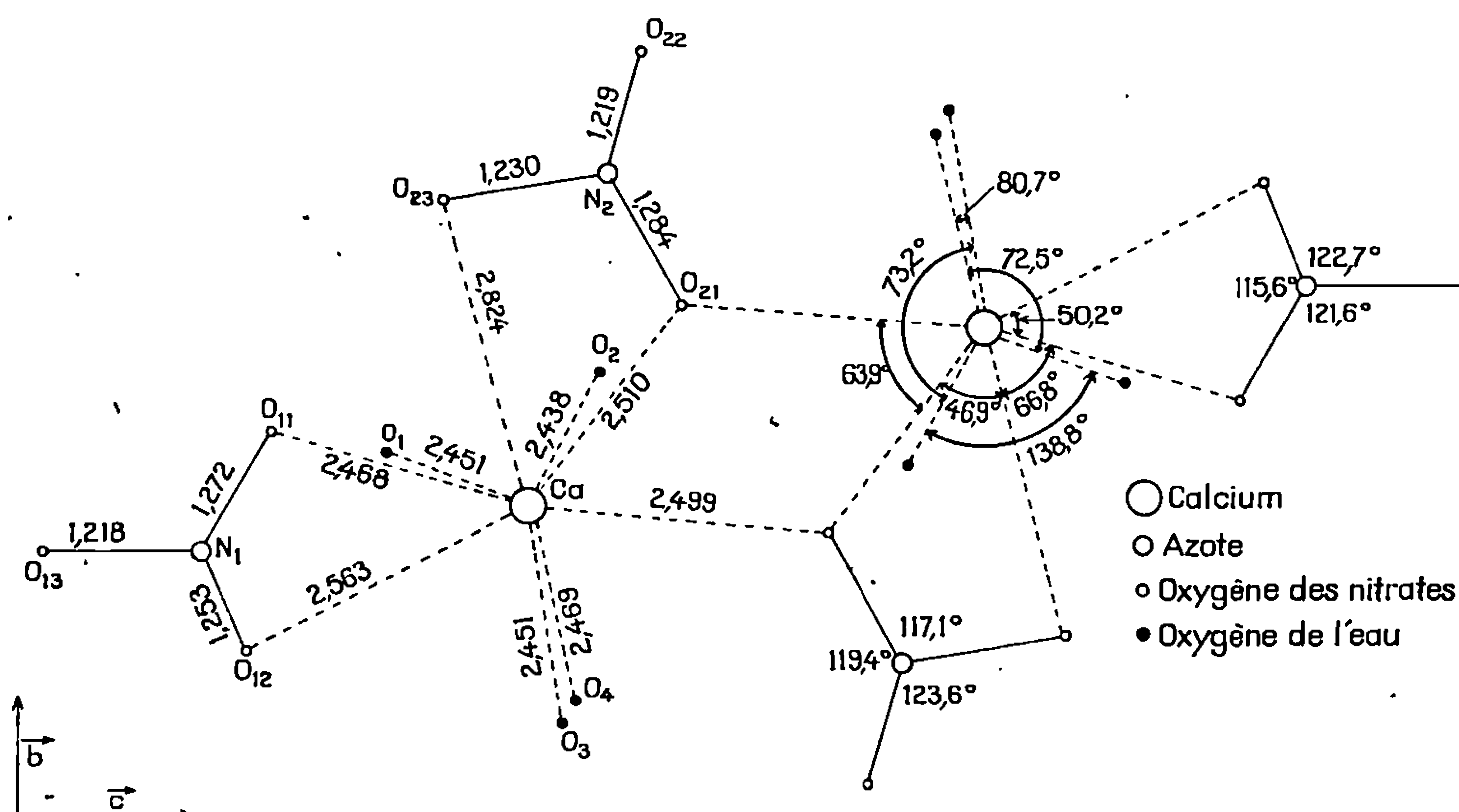
TABLEAU I.

Coordonnées atomiques ($\times 10^4$)
et facteurs d'agitation thermique anisotrope.
$f = f_0 \exp(-h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})$.

	x.	y.	z.	β_{11}.
Ca........	3 277 (4)	4 102 (2)	3 670 (1)	71 (7)
O_{11}.......	601 (14)	4 844 (7)	2 171 (5)	243 (32)
O_{12}.......	1 897 (14)	2 686 (7)	2 121 (5)	158 (30)
O_{13}.......	— 237 (14)	3 655 (8)	846 (5)	227 (35)
O_{21}.......	5 418 (12)	6 210 (6)	4 585 (5)	185 (30)
O_{22}.......	5 507 (14)	8 544 (7)	4 342 (5)	256 (33)
O_{23}.......	3 509 (13)	7 117 (7)	3 269 (5)	100 (30)
O_1........	6 005 (12)	4 634 (7)	2 813 (5)	84 (29)
O_2........	365 (13)	5 368 (7)	4 161 (5)	170 (29)
O_3........	808 (13)	2 205 (7)	3 984 (5)	220 (33)
O_4........	5 788 (15)	1 966 (8)	3 859 (6)	320 (40)
N_1........	726 (16)	3 716 (9)	1 684 (7)	81 (34)
N_2........	4 800 (15)	7 334 (8)	4 053 (6)	99 (37)

	β_{22}.	β_{33}.	β_{12}.	β_{13}.	β_{23}.
Ca........	56 (2)	24 (1)	— 5 (4)	—14 (2)	— 2 (1)
O_{11}.......	61 (9)	26 (4)	32 (13)	1 (10)	— 9 (5)
O_{12}.......	63 (10)	35 (4)	17 (13)	12 (10)	— 7 (5)
O_{13}.......	139 (13)	15 (4)	— 5 (15)	—12 (11)	—12 (5)
O_{21}.......	50 (9)	21 (4)	8 (12)	7 (9)	— 5 (4)
O_{22}.......	55 (9)	38 (5)	41 (13)	20 (10)	0 (5)
O_{23}.......	90 (9)	19 (4)	— 7 (13)	2 (10)	— 5 (5)
O_1........	90 (10)	37 (4)	— 27 (12)	38 (9)	—15 (5)
O_2........	70 (9)	36 (4)	— 35 (12)	47 (10)	—13 (5)
O_3........	71 (9)	33 (4)	— 55 (13)	12 (10)	— 1 (5)
O_4........	109 (11)	54 (5)	104 (16)	76 (12)	26 (6)
N_1........	74 (13)	34 (6)	— 25 (15)	23 (12)	1 (6)
N_2........	52 (11)	30 (5)	0 (14)	38 (12)	— 4 (6)

DISCUSSION. — La structure du nitrate de calcium tétrahydraté se présente sous la forme d'unités centrosymétriques $Ca_2(NO_3)_4$, $8\,H_2O$ (*figure*). Les atomes de calcium sont liés par deux ponts oxygènes. Ces oxygènes appartiennent à l'ion nitrate. Le calcium a un entourage de 9 atomes d'oxygène. Le polyèdre de coordination rappelle un prisme à base triangulaire dont les faces latérales constituent des pyramides à base carrée. Le polyèdre réel est très déformé par rapport au polyèdre idéal. La cohésion de l'édifice cristallin est assurée par des liaisons de divers types entre une unité centrosymétrique et huit unités identiques qui l'entourent. Il



y a des liaisons Van der Waals entre nitrates d'unités voisines (O_{13}(I)...N_2(II) = 3,05 Å) et des liaisons hydrogène, d'une part entre les molécules d'eau et, d'autre part, entre molécules d'eau et des oxygènes des ions nitrate d'unités voisines. Les distances des oxygènes concernées sont données dans le tableau II.

TABLEAU II.

Liaisons hydrogène entre unités centrosymétriques.

O_1 (I) ... O_{23} (II) = 2,865 Å	
O_1 (I) ... O_2 (III) = 2,968	(I) $\xrightarrow{2_1}$ (II)
O'_2 (I) ... O_2 (III) = 2,739	(I) $\xrightarrow{[100]}$ (III)
O_{12} (I) ... O_2 (IV) = 2,924	(II) $\xrightarrow{[\bar{1}00]}$ (IV)
O_{11} (I) ... O_3 (IV) = 2,737	(IV) $\xrightarrow{[010]}$ (V)
O_{13} (I) ... O_2 (V) = 2,998	

Les indices des oxygènes correspondent à ceux de la figure. Les chiffres romains entre parenthèses correspondent aux unités centrosymétriques. Le chiffre (I) correspond à l'unité de la figure et les autres à des unités qui l'entourent. Le passage d'une unité à l'autre est indiqué sur la droite du tableau. O′ se déduit de O par le centre de symétrie de l'unité. Seules les distances indépendantes ont été indiquées.

(*) Séance du 16 novembre 1970.

(1) H. BASSET et H. TAYLOR. *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 576.

(2) H. S. TAYLOR et W. N. HENDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 37, 1915, p. 1688.

(3) E. LLOYD, C. B. BROWN, D. GLYNWYN, R. BONNELL et W. J. JONES, *J. Chem. Soc. London*, 1928, p. 658.

(4) MARIGNAC, *Ann. des Mines*, (IX), 1856, p. 28.

(5) C. T. PREWITT, *A. Fortran IV full matrix crystallographie least squares programm* SFLS-5, 1966.

(*Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie,*
Faculté des Sciences,
Université,
rue du Gaillon, 14-*Caen, Calvados.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique des composés à action œstrogène. Structure cristalline de l'œstrone.* Note (*) de MM. **Bernard Busetta**, **Christian Courseille** et **Michel Hospital**, présentée par M. Jean Wyart.

L'œstrone est une hormone œstrogène naturelle. Les cristaux s'obtiennent sous trois formes différentes suivant le mode de cristallisation utilisé. Les mailles de ces trois formes ont déjà été publiées en 1936 par Bernal et Crowfoot ([1]) : deux sont orthorhombiques (formes I et II) et l'autre est monoclinique (forme III).

Nous fournissons ici les résultats concernant la forme II. Le cristal est obtenu par évaporation d'une solution dans l'alcool méthylique. Les dimensions de la maille sont

$$a = 10{,}043\ \text{Å},$$
$$b = 18{,}424\ \text{Å},$$
$$c = 7{,}787\ \text{Å}.$$

Le groupe spatial est $P\,2_1 2_1 2_1$. Ce résultat a également été trouvé par D. Norton ([2]) en 1963.

Les mesures de la maille et des intensités des taches de diffraction ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre automatique « Siemens » (rayonnement $K_\alpha Cu$). La structure a été résolue par une méthode directe de détermination de phases utilisant l'addition symbolique.

TABLEAU.

Coordonnées des atomes et coefficient thermique isotrope.

	x.	y.	z.	B (Å²).
O (3)............	0,3023	0,3122	0,1582	4,8
C (3)............	0,2277	0,2573	0,2311	3,3
C (4)............	0,2573	0,2380	0,3996	3,7
C (2)............	0,1243	0,2242	0,1436	3,5
C (1)............	0,0556	0,1687	0,2276	3,6
C (5)............	0,1874	0,1827	0,4802	3,2
C (6)............	0,2270	0,1629	0,6636	3,8
C (7)............	0,1217	0,1165	0,7529	3,6
C (8)............	0,0794	0,0538	0,6332	3,0
C (9)............	0,0033	0,0862	0,4790	3,1
C (10)............	0,0829	0,1471	0,3921	2,9
C (11)............	—0,0403	0,0266	0,3555	4,1
C (12)............	—0,1212	—0,0336	0,4419	4,2
C (13)............	—0,0455	—0,0642	0,5952	3,2
C (14)............	—0,0075	—0,0016	0,7192	3,1
C (17)............	—0,1205	—0,1134	0,7147	3,4
C (15)............	0,0355	—0,0397	0,8809	4,7
C (16)............	—0,0653	—0,1056	0,8957	4,5
C (18)............	0,0778	—0,1081	0,5398	4,8
O (17)............	—0,2102	—0,1536	0,6745	4,3

Les programmes nécessaires à cette détermination ont été écrits par B. Busetta pour « IBM » 1620 en langage S. P. S.

Pour fixer l'origine nous avons choisi les trois réflexions linéairement indépendantes suivantes :

h	*k*	*l*.	E.	Φ.
5	12	0	3,51	$\pi/2$
6	11	0	3,34	0
0	10	5	2,91	0

La réflexion 0 9 5 donne avec les deux réflexions 6 11 0 et 0 10 5 un invariant de structure (*g g g*) dont la valeur est $\pm \pi/2$. En choisissant pour

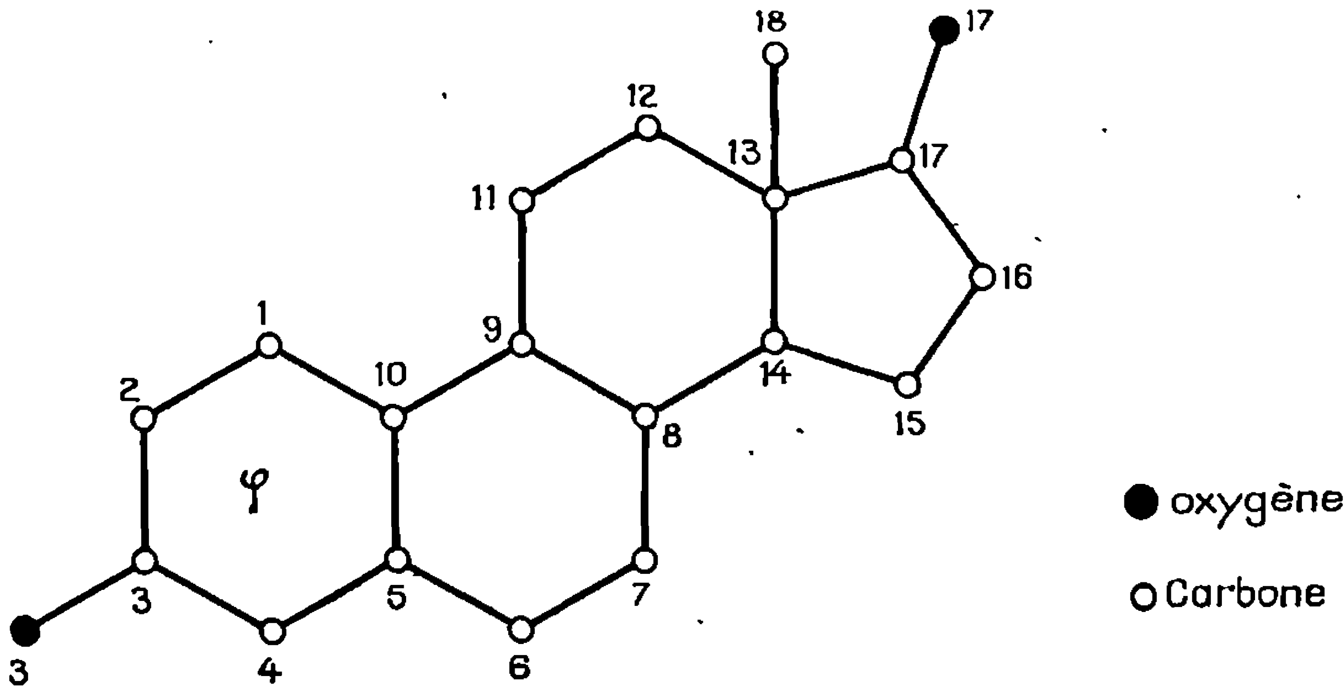


Fig. 1.

0 9 5 la phase $+ \pi/2$ nous fixons l'énantiomorphe. Il est nécessaire pour commencer la génération des phases d'utiliser deux symboles *a* et *b*.

h	*k*	*l*.	E.	Φ.
0	9	5	2,01	$+\pi/2$
8	8	0	2,73	*a*
0	10	4	2,13	*b*

En employant les relations Σ_1 et Σ_2 les symboles ont été déterminés égaux à 0 et ont permis de donner une valeur à la phase de huit réflexions nouvelles :

h	*k*	*l*.	E.	Φ.
8	2	4	2,27	0
6	1	5	2,26	180°
5	2	5	2,07	270
3	14	4	1,74	90
1	9	5	2,08	270
3	4	1	2,28	270
2	2	4	2,24	0
6	8	2	2,31	220

L'affinement par la méthode de la tangente pratiqué dès ce stade a permis d'obtenir 142 phases pour des réflexions dont le E est supérieur à 1,5. Ces réflexions ont été suffisantes pour localiser sur des sections les atomes de la molécule, sans ambiguïté.

L'affinement a porté sur 1553 réflexions et le facteur résiduel est de R = 0,12 avec une agitation thermique isotrope pour chaque atome.

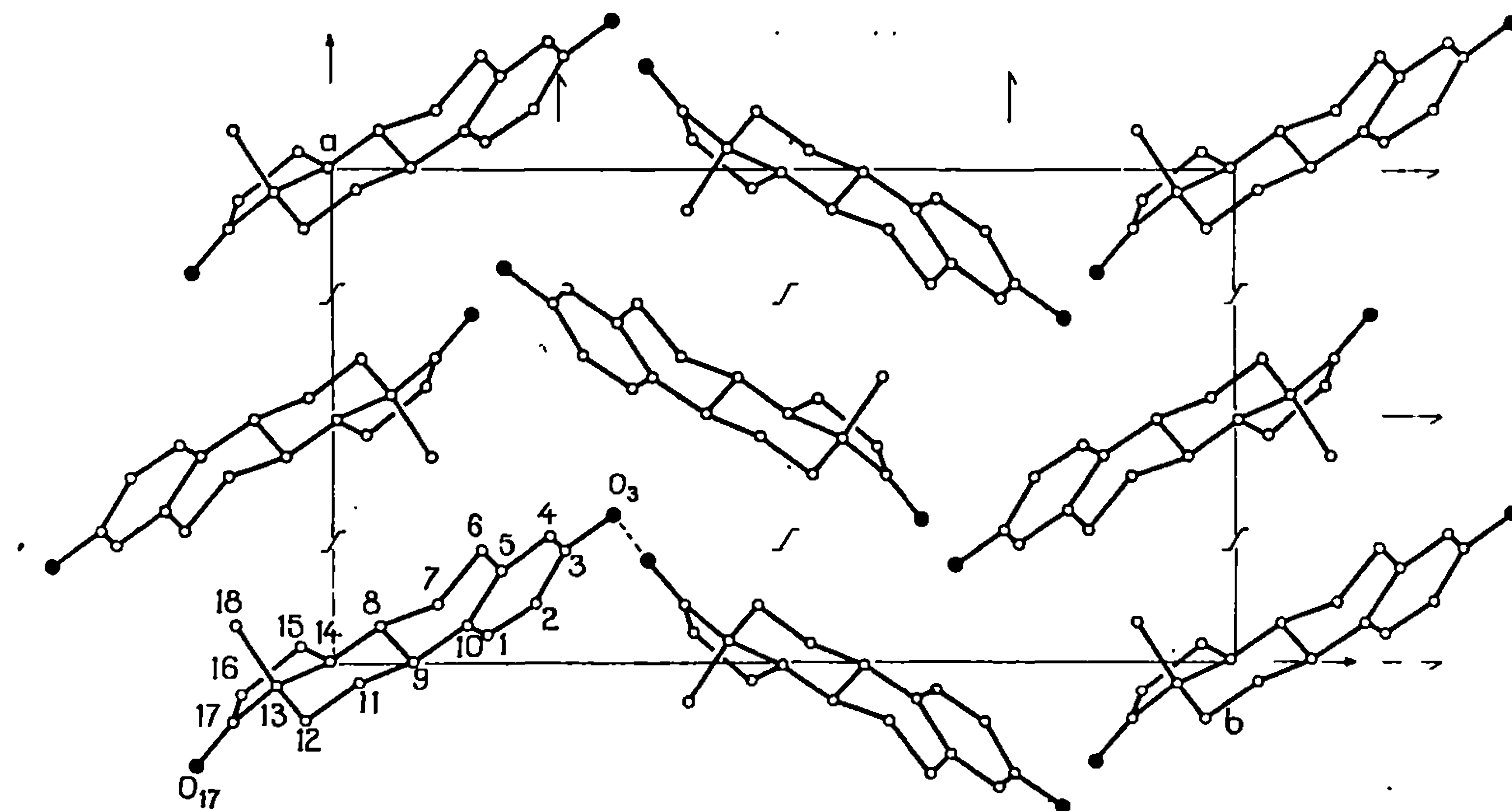


Fig. 2. — Projection de la structure suivant Oz.

Les molécules sont liées les unes aux autres par liaisons hydrogène,


O—H...O 2,8 Å.

Nous poursuivons actuellement l'affinement pour localiser les atomes d'hydrogène et préciser les coefficients d'agitation thermique anisotrope des autres atomes.

Pour compléter l'étude cristallographique de l'œstrone nous avons entrepris la détermination de la structure des deux autres formes cristallines I et III de ce composé.

(*) Séance du 16 novembre 1970.

(1) BERNAL et CROWFOOT, *Z. Krist.*, 93, 1936, p. 464.

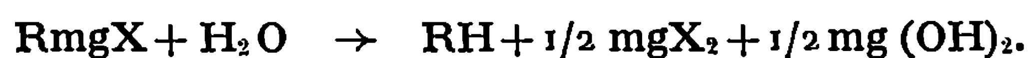
(2) D. NORTON et G. KARTHA, CHIA TANG LU, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 89.

*(Laboratoire de Cristallographie
et de Physique cristalline
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.)*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage, obtention et conservation de solutions diluées de bromure d'éthylmagnésium dans l'éther.* Note (*) de M. **Jean-Yves Gal**, Mlle **Odile Perrier** et M. **Théophile Yvernault**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié la limite de sensibilité du dosage de Gilman.

La méthode de dosage des organomagnésiens selon Gilman semble être, d'après les différents auteurs consultés, la méthode à la fois la plus simple et la plus employée [(1), (2), (3)]. Elle repose sur le dosage de l'alcalinité libérée lors de l'hydrolyse d'une solution d'organomagnésien selon la réaction



$$RmgX + H_2O \rightarrow RH + 1/2\, mgX_2 + 1/2\, mg\,(OH)_2.$$

En fait, on dose à la fois l'alcalinité libérée par l'hydrolyse du magnésien et celle libérée par l'alcoolate ayant pu se former durant sa conservation par action de l'oxygène de l'air. Si on trouve des références concernant le problème de la correction à apporter pour atteindre le titre exact en magnésien actif (4), il n'existe pas à notre connaissance de publication concernant la limite de sensibilité de la méthode.

Technique de travail adoptée. — Les solutions initiales de bromure d'éthylmagnésium sensiblement molaires sont préparées de façon classique sous atmosphère d'argon U préalablement déshydraté par passage sur acide sulfurique concentré, puis sur tamis moléculaire 5 Å.

Produits utilisés :

— Magnésium de pureté nucléaire lavé à l'éther et séché à l'étuve.

— Bromure d'éthyle « Prolabo » pur, redistillé puis déshydraté sur tamis 3 Å [après traitement sur tamis la teneur en eau déterminée de façon électrochimique selon la technique de Bizot (5) passe de 280 à 28 mg/l].

— Éther rectifié traité sur tamis 4 Å, distillé sur sodium et passé de nouveau sur tamis 4 Å avant emploi (l'éther obtenu présente alors une teneur en eau variant de 28 à 40 mg/l).

Flaconnage, dilution et prélèvements sous argon. — Après sa préparation, la solution concentrée de magnésien est siphonnée et conservée sous argon dans un flacon muni d'un sas (*schéma* 1). A chaque prélèvement, on adapte à la suite du sas un fritté n° 2 pour filtrer la magnésie ayant pu éventuellement se former durant la conservation (*schéma* 2). Le sas possède un robinet à trois voies qui permet d'isoler le flacon du reste du montage donnant la possibilité de laver et de sécher toute partie externe ayant été en contact avec le magnésien, sans polluer le magnésien conservé sous argon à l'abri de l'oxygène et de l'humidité de l'air. C'est, de plus, en adaptant une ampoule à brome sur le sas que l'on effectue les dilutions par légère

surpression d'argon. Les prélèvements sont aussi effectués par surpression d'argon dans des erlenmeyers de 50 ml rodés surmontés de gardes de sulfate de magnésium, pesés sur une balance au 1/10 de milligramme.

Dosages. — L'hydroxyde de magnésium libéré lors de l'hydrolyse du magnésien est dosé en retour : suivant la concentration, on utilise des solutions d'acide sulfurique et de soude 0,1 et 0,01 N. Le virage est déterminé au pH-mètre. Le bromure de magnésium est dosé par le nitrate d'argent 0,1 et 0,01 M, le dosage est suivi par potentiométrie à courant nul sur électrode d'argent avec une électrode de référence au sulfate mercureux. Le magnésium total est dosé par l'EDTA 0,1 et 0,01 M à pH 10 avec le noir ériochrome T comme indicateur [6].

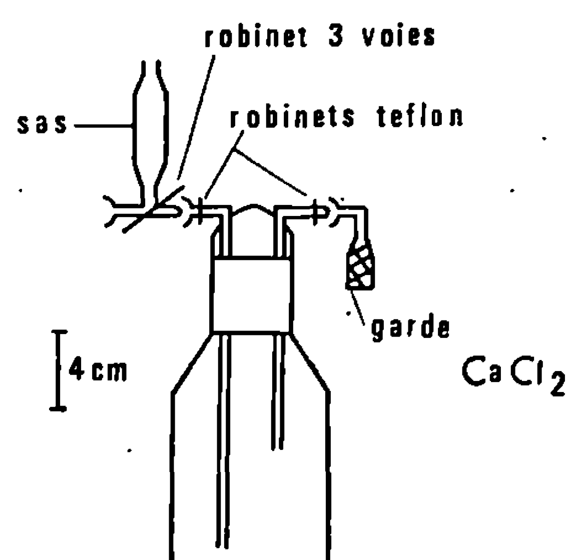


Fig. 1.

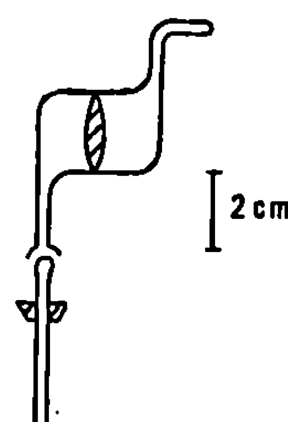


Fig. 2.

Résultats. — *Reproductibilité et exactitude des résultats.* — Les dosages d'halogénures et les dosages acidobasiques ont donné des résultats se recoupant à mieux de 3 % avec ceux obtenus lors des dosages du magnésium total.

La reproductibilité sur les dosages d'halogénures aussi bien que sur les dosages acidobasiques a toujours été satisfaisante lors de notre étude, soit :

— écarts inférieurs à 1 % pour des solutions de concentrations variant de 1,2 à 10^{-1} mole/kg;

— écarts inférieurs à 3 % pour des solutions de concentrations variant de 10^{-1} à 6.10^{-3} mole/kg.

Étude et concentration des solutions obtenues immédiatement après dilutions. — On emploie pour réaliser ces dilutions de l'éther exempt de peroxydes ayant une teneur en eau variant de 28 à 40 mg/l. Les solutions ainsi obtenues à partir d'une solution mère ont un titre inférieur au titre théorique calculé en faisant abstraction de l'eau apportée par l'éther.

Nos résultats sont rapportés dans le tableau I où X représente l'écart relatif à la concentration en hydroxyde de magnésium par rapport à la concentration théorique et, de même, Y représente l'écart relatif à la concen-

tration en bromure de magnésium. Les solutions I, II, III, IV sont des solutions obtenues respectivement par une, deux, trois, quatre dilutions successives à partir de la solution initiale.

TABLEAU I.

Solutions.	Concentrations voisines de	X.	Y.
Initiales	1,2 mole/kg	–	–
I	3.10^{-1} »	1,3 %	1,5 %
II	9.10^{-2} »	2,5	2,7
III	3.10^{-2} »	7,5	6,1
IV	6.10^{-3} »	20	11

Nous vérifions que lorsque la quantité d'eau apportée par l'éther devient notable devant la quantité de magnésien en solution les écarts relatifs aux concentrations en hydroxyde de magnésium deviennent importants, beaucoup plus que ceux relatifs aux concentrations en bromure de magnésium qui présente une solubilité supérieure dans l'éther.

Dans nos conditions opératoires, la concentration limite correspondant à l'existence d'organomagnésien en solution est de l'ordre de 2.10^{-3} mole/kg (la présence d'organomagnésien ayant été vérifiée par le test de la cétone de Michler).

Lors de nos dilutions, nous avons, d'autre part, vérifié que la réaction d'hydrolyse était bien une réaction instantanée et constaté que suivant leurs concentrations les solutions se conservaient plus ou moins bien, laissant apparaître un précipité blanc au fond de flacon, d'où l'étude suivante :

Étude sommaire sur la conservation de quelques solutions d'organomagnésien. — A la température du laboratoire, sur un intervalle de temps de 24 h, si X' représente le pourcentage relatif à la diminution de la concentration en hydroxyde de magnésium et Y' celui relatif à la diminution de la concentration en bromure de magnésium, nous avons relevé :

TABLEAU II.

Concentration des solutions voisines de	X'.	Y'.
1,2 mole/kg	1 %	1 %
3.10^{-1} mole/kg	3	1
9.10^{-2} »	8	4
3.10^{-2} »	17	7
$3,4.10^{-2}$ mole/kg en 48 h	22	11

Il est difficile d'attribuer ces écarts uniquement à une entrée d'humidité éventuelle, une étude en boîte à gants ayant donné des résultats sensiblement analogues. De plus, si nous comparons les tableaux I et II, nous

constatons que les concentrations en magnésium basique et en magnésium salin ne suivent pas la même évolution, ce qui laisserait supposer que la dégradation n'est pas exclusivement due à une simple hydrolyse. Nous avons pensé à une insolubilité du magnésien sous une forme que nous n'avons pas encore cherché à déterminer, notre étude portant uniquement, pour le moment, sur les solutions d'organométallique.

En conclusion, nous pouvons dire que la technique de dosage du bromure d'éthylmagnésium selon Gilman est satisfaisante jusqu'à des concentrations de l'ordre de 2.10^{-3} mole/kg, ce qui correspond aux limites pouvant être atteintes lors de notre étude. Ces résultats ont été établis sans tenir compte de la présence éventuelle d'alcoolate. En se référant à Kubié sur la solubilité de l'oxygène dans l'éther ([7]), un rapide calcul montre que dans nos conditions expérimentales, la teneur en oxygène est inférieure à 10^{-4} mole/kg.

Nous avons par ailleurs mis en évidence une dégradation des solutions préparées, dégradation d'autant plus importante que les solutions sont diluées.

(*) Séance du 19 octobre 1970.

([1]) M. S. Kharash et O. Reinmuth, *Grignard Reaction of non metallic substances*, Prentice Hall, New York, 1950, p. 50.
([2]) H. Gilman, P. D. Wilkinson, W. P. Fishel et C. H. Meyers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 150.
([3]) C. Blonberg, A. D. Vrengdenhil et P. Pink, *Rev. Trav. Chim.*, 83, 1964, p. 662.
([4]) T. Vlismas et R. D. Parker, *J. Organometal. Chem.*, 10, 1967, p. 193-196.
([5]) J. Bizot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1967, p. 151.
([6]) G. Charlot, *Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale*, 1966, p. 780.
([7]) Kubié, *J. Biol. Chem.*, 72, 1927, p. 545.

(*Laboratoire de Chimie générale et Analytique, Faculté des Sciences, Domaine de la Borie, 87-Limoges, Haute-Vienne.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Extraction liquide-liquide à partir de nitrates alcalins fondus à l'aide de dérivés de la pyridine.* Note (*) de MM. **Michel Guillermier**, **Olivier Vittori** et **Maurice Porthault**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient le comportement de quatre agents organoazotés : 4-phénylpyridine (4-PPy), 4 (3-propylphényl) pyridine (4.3-PPP), 2.2'-bipyridine (Bi Py) et 1.10-phénanthroline (Phen), en extraction liquide-liquide à partir de l'eutectique $LiNO_3$-KNO_3 à $160 \pm 1°C$. Les formes extraites et les constantes d'équilibre correspondantes sont données dans le cas du cobalt II. Une séparation cobalt-nickel est proposée.

Au cours d'études antérieures [(1) à (4)] nous avions étudié les extractions obtenues par les dérivés de l'oxyde de phosphine dans le système eutectique $LiNO_3$-KNO_3 à 160°C-polyphényle OMD. Ces dérivés phosphorés s'étaient révélés de bons agents d'extraction des métaux de transition et des terres rares. Il nous a paru intéressant de les comparer aux dérivés de la pyridine sus-cités qui possèdent un ou deux atomes donneurs.

Des essais préliminaires ont montré que les dérivés N-oxydes n'ont aucun pouvoir extractant dans notre système. Par contre, les dérivés 4-PPy, 4.3-PPP, BiPy et Phen peuvent extraire les métaux de transition, en particulier Co II et Ni II, mais sont impuissants pour les terres rares.

Les coefficients de distribution D ont été déterminés par spectrométrie γ (^{60}Co) et par absorption atomique (Co, Ni). Les concentrations initiales en métal ont été situées entre 5.10^{-3} et 5.10^{-2} mole.l^{-1}.

L'équilibre d'extraction est atteint dans tous les cas en moins de 10 mn.

L'exploitation des résultats obtenus a été réalisée de façon satisfaisante à partir de l'étude de la fonction $\log D = f(\log(L_l)_{org})$ déjà décrite [(1) à (4)]. $(L_l)_{org}$ est la concentration en L libre en phase organique. Lorsqu'une seule espèce est extraite, nous obtenons une droite de pente p dont l'ordonnée à l'origine est égale à log K. K correspond à l'équilibre



$$M^{n+} + nNO_3^- + pL \rightleftharpoons \overline{M(NO_3)_nL_p}.$$

L'extraction du cobalt II avec la 4-PPy et la 4.3-PPP donne pour plusieurs séries d'essais une variation linéaire de log D en fonction de $\log(L_l)_{org}$ avec une valeur de p égale à 2 (*fig.*). Nous extrayons donc les formes $Co(NO_3)_2$ $(4\text{-PPy})_2$ et $Co(NO_3)_2$ $(4.3\text{-PPP})_2$. Les constantes respectives sont :

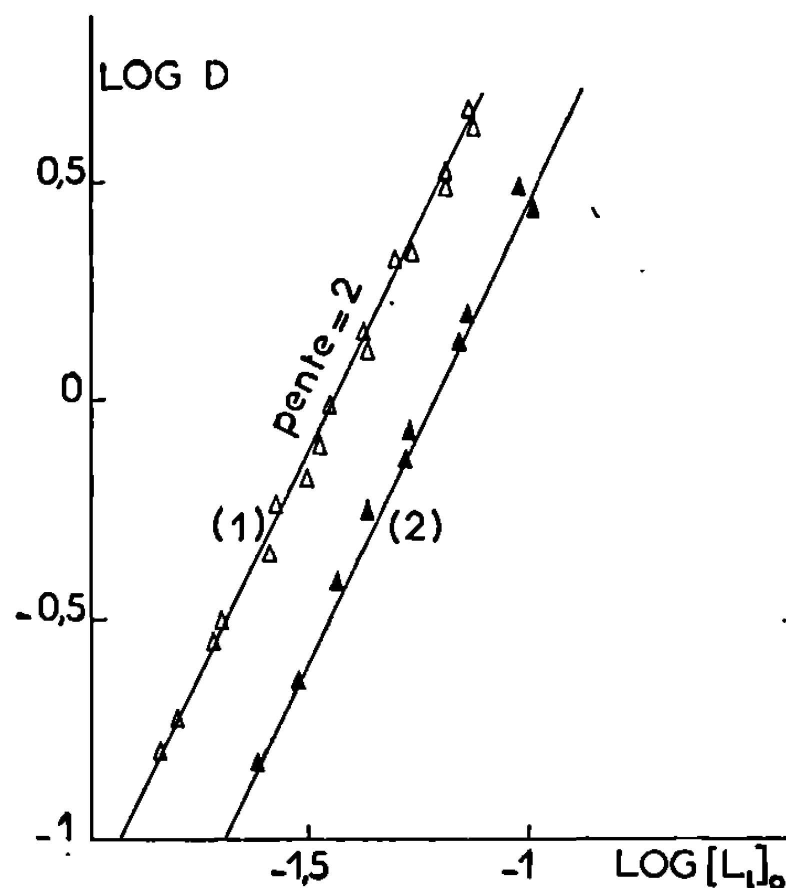
$$K_{4\text{-PPy}} = 290 \pm 20, \qquad K_{4.3\text{-PPP}} = 800 \pm 20.$$

Avec les dérivés à deux atomes d'azote donneurs BiPy et Phen, les phénomènes sont plus complexes. Dans le cas de la BiPy il faut opérer avec un rapport $(BiPy)/(M)_{min} \leqq 2$ sinon il se produit une dégradation des

phases. De plus avec ces deux agents l'augmentation des concentrations initiales en L révèle une modification du complexe extrait que la comparaison avec ceux synthétisés directement dans l'alcool a confirmée. Le rapport L/(Co) évolue selon 1, 2, 3 (couleurs respectives : rouge, rouge brique, jaune). Les deux complexes qui ont les rapports 2 et 3 sont pratiquement insolubles dans les polyphényles.

Aussi l'étude n'a été entreprise que dans le domaine où le complexe 1,1 s'est révélé pratiquement seul.

Dans ces conditions, la linéarité de $\log D = f(\log(L_l)_{org})$ est vérifiée. Les droites ont alors une pente de 1 et le pouvoir extractant de ces



Représentation logarithmique de l'évolution de D en fonction de $(L_l)_{org}$.
Courbe 1 : $(L_l)_{org}$ = 4.3-PPP;
Courbe 2 : $(L_l)_{org}$ = 4-PP.

agents BiPy et Phen est supérieur à celui des agents précédents. Néanmoins, les calculs des constantes ne sont pas possibles car les valeurs obtenues varient avec la concentration initiale en cobalt II. Une étude est poursuivie à ce sujet.

L'extraction du nickel a été suivie avec la 4-PPy et la Phen. Avec la 4-PPy nous obtenons un seul complexe $Ni(NO_3)_2(4\text{-}PPy)_2$ et une ordonnée à l'origine égale à 4,02 ($\log K = 4{,}02$; $K = 10^4$).

Pour la Phen un comportement similaire au cas du cobalt II est observé. Nous extrayons d'abord un complexe soluble vert puis des complexes insolubles successivement violet et rose. Nous avons travaillé avec une quantité limitée de Phen pour n'extraire que le premier complexe. En supposant une valeur $p = 1$, nous trouvons bien une droite pour

$$\log D = f(\log(\text{Phen})_{org}).$$

Nous extrayons donc $Ni(NO_3)_2$ (Phen), mais le calcul de la constante, comme pour Co II, est impossible car influencé par (Ni) initiale.

Séparation : les résultats précédents bien qu'imprécis dans le cas de Phen laissent prévoir qu'avec 4-PPy et Phen, le nickel est mieux extrait et qu'une séparation doit être possible. A titre d'exemple nous donnons aux tableaux I et II, le cas de deux mélanges riches en cobalt que nous voulons appauvrir en nickel. Pour les conditions indiquées, tableau I, nous passons d'une teneur initiale de 20 % en nickel à 1,2 %, et tableau II d'une teneur initiale de 2 à 0,5 %.

TABLEAU I.

Séparation Co-Ni *avec la* 4-PPy.

$(Co)_{initiale} = 7,4.10^{-2}$ M et (Co)/(Ni) = 4.

4-PPy.	$\frac{(Co)_m}{(Ni)_m}$ final.	% Ni final.	$\frac{(Co)_{org}}{(Ni)_{org}}$ final.
0,0268	7,58	11,6	0,25
0,1340	41,3	2,36	1,45
0,2140	83,3	1,2	2,60

TABLEAU II.

Séparation Co-Ni *avec la Phen.*

$(Co)_{initiale} = 2,5.10^{-2}$ M et (Co)/(Ni) = 50.

Phen.	$\frac{(Co)_m}{(Ni)_m}$ final.	% Ni final.	$\frac{(Co)_{org}}{(Ni)_{org}}$ final.
0,00023	59,3	1,65	1,28
0,00115	94,3	1,05	1,88
0,00173	179	0,55	3,6

Nous avons montré que les dérivés monoazotés 4-PPy et 4.3-PPP et diazotés BiPy et Phen sont des agents convenables en extraction liquide-liquide des métaux de transition Co et Ni à partir de nitrates alcalins fondus.

Dans ce cas, l'azote d'un cycle pyridinique exerce un pouvoir donneur plus élevé que le phosphore dans les dérivés de la phosphine [(1), (3)]. Les systèmes impliquant des agents monoazotés sont plus simples que les diazotés mais moins fort extractants. Les différences d'affinité pour Co-Ni sont dans les deux systèmes suffisantes pour envisager une séparation.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) O. VITTORI et M. PORTHAULT, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 383.
(2) O. VITTORI, C. GONNET et M. PORTHAULT, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 714.
(3) J. MESPLÈDE et M. PORTHAULT, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1036.
(4) O. VITTORI et M. PORTHAULT, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 967.

*(Centre de Chimie analytique,
Faculté des Sciences de Lyon,
Laboratoire de Chimie analytique III,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence et étude cristallographique de nouvelles phases de type pyrochlore* $Rb(M_xW_{2-x})O_6$ *et* $(Rb, K)TaWO_6, yH_2O$.

Note (*) de Mme Maryvonne Hervieu et M. Bernard Raveau, présentée par M. Georges Chaudron.

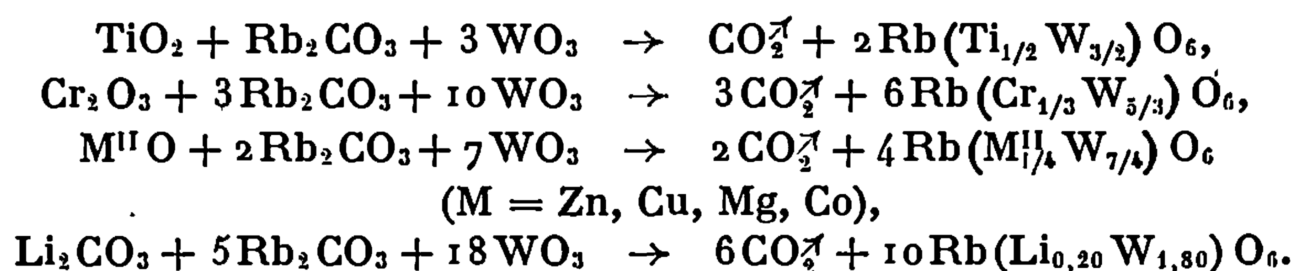
Par réaction du carbonate de rubidium, de WO_3 et des oxydes Ta_2O_5, TiO_2, Cr_2O_3, $M^{II}O$ (M^{II} = Zn, Cu, Mg, Co) et Li_2CO_3, huit nouveaux composés de type pyrochlore, de formule générale $Rb(M_xW_{2-x})O_6$, ont été isolés e tétudiés par diffraction X. L'étude du système $KTaWO_6$-$RbTaWO_6$-H_2O conduit à de nouvelles phases de type pyrochlore non stœchiométriques $(K_yRb_{1-y})TaWO_6, yH_2O$ et $KTaWO_6, yH_2O$ ($0 < y < 1$).

L'obtention d'une nouvelle famille de pyrochlores $ATaWO_6$ et $ANbWO_6$ [(1), (2), (3)] pour lesquels A = K, Rb, Cs ou Tl, permet de penser à la possibilité de substitutions couplées du tantale (ou du niobium) par des éléments de taille voisine. D'autre part, les particularités structurales de ces composés montrent la possibilité d'insertion d'eau sans modification de la charpente des octaèdres BO_6 ; c'est le cas des composés $KNbWO_6, H_2O$ et $TKaWO_6, H_2O$.

Il nous a semblé intéressant de chercher à remplacer, dans les composés du rubidium, le tantale (ou le niobium) Ta^{5+} par le couple W^{6+}-M^{n+} ($1 \leq n \leq 4$) et d'étudier les relations entre les composés de type AB_2O_6 et $KTaWO_6, H_2O$. Le présent article décrit donc la préparation de nouveaux oxydes pyrochlores $Rb(M_xW_{2-x})O_6$, ainsi que les réactions du système $RbTaWO_6$-$KTaWO_6$-H_2O et la déshydratation du composé $KTaWO_6, H_2O$.

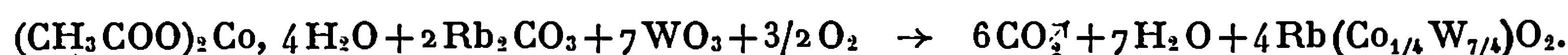
Le tableau donne les différentes phases $Rb(M_xW_{2-x})O_6$ obtenues, les paramètres correspondants de la maille cubique ainsi que les conditions de préparation.

Tous les composés, à l'exception de $Rb(Co_{1/4}W_{7/4})O_6$ ont été obtenus par réaction du carbonate de rubidium et des oxydes; un préchauffage des mélanges de départ à 500°C est nécessaire afin d'éviter un départ d'oxyde de rubidium. La conservation rigoureuse de la masse, au départ de CO_2 près, permet d'écrire les réactions :



$$TiO_2 + Rb_2CO_3 + 3WO_3 \rightarrow CO_2\nearrow + 2Rb(Ti_{1/2}W_{3/2})O_6,$$
$$Cr_2O_3 + 3Rb_2CO_3 + 10WO_3 \rightarrow 3CO_2\nearrow + 6Rb(Cr_{1/3}W_{5/3})O_6,$$
$$M^{II}O + 2Rb_2CO_3 + 7WO_3 \rightarrow 2CO_2\nearrow + 4Rb(M^{II}_{1/4}W_{7/4})O_6$$
$$(M = Zn, Cu, Mg, Co),$$
$$Li_2CO_3 + 5Rb_2CO_3 + 18WO_3 \rightarrow 6CO_2\nearrow + 10Rb(Li_{0,20}W_{1,80})O_6.$$

L'obtention du composé $Rb(Co_{1/4}W_{7/4})O_6$ est plus délicate et nécessite l'utilisation de l'acétate de cobalt, comme produit de départ afin d'obtenir une meilleure réactivité :



$$(CH_3COO)_2Co, 4H_2O + 2Rb_2CO_3 + 7WO_3 + 3/2\,O_2 \rightarrow 6CO_2\nearrow + 7H_2O + 4Rb(Co_{1/4}W_{7/4})O_2.$$

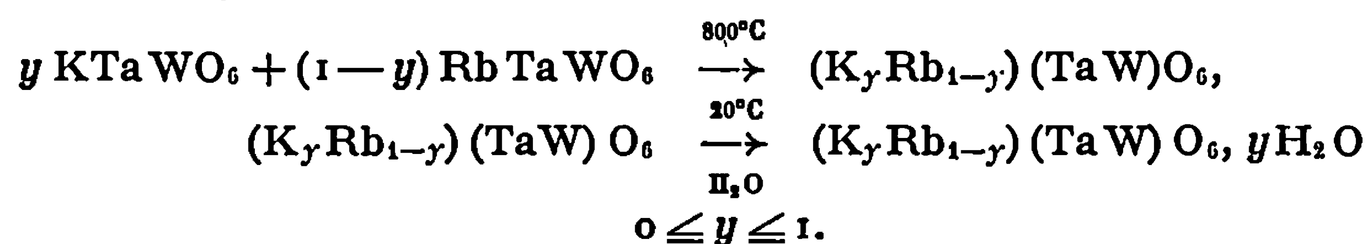
TABLEAU.

$Rb(W_{2-x}M_x)O_6$.	T (°C).	t_h.	a (Å).
$Rb(TaW)O_6$	800	2	$10,36_1$
$Rb(Ti_{1/2}W_{3/2})O_6$	800	4	$10,23_5$
$Rb(Cr_{1/3}W_{5/3})O_6$	750	1	$10,22_2$
$Rb(Cu_{1/4}W_{7/4})O_6$	700	1,5	$10,27_7$
$Rb(Zn_{1/4}W_{7/4})O_6$	750	1,5	$10,29_0$
$Rb(Mg_{1/4}W_{7/4})O_6$	800	1	$10,29_2$
$Rb(Co_{1/4}W_{7/4})O_6$	800	3	$10,28_6$
$Rb(Li_{0,20}W_{1,80})O_6$	800	1,5	$10,28_8$
$\Phi(Rb_{1-x}W_2O_{6,5+(x/2)})$	–	–	10,09

Le composé $Rb(Ni_{1/4}W_{7/4})O_6$ n'a pu être obtenu à l'état pur. Quelles que soient les conditions de préparation, il apparaît toujours accompagné d'un mélange de tungstate de nickel, $NiWO_4$ et d'une nouvelle phase de type pyrochlore cubique notée Φ.

La phase Φ est en fait un tungstate de rubidium dont nous n'avons pu effectuer la synthèse de façon quantitative à cause de sa faible stabilité thermique. Les essais de préparation à partir de WO_3 et Rb_2CO_3, ainsi que sa formation en présence de $NiWO_4$ au cours de la préparation du composé $Rb(Ni_{1/4}W_{7/4})O_6$ sont en faveur de la formule approximative $Rb_{1+x}W_2O_{6,5+x/2}$ avec $x \sim 1/3$; il est intéressant de remarquer que son paramètre $a = 10,09$ Å est très différent de ceux des autres pyrochlores et plus particulièrement de celui du composé $Rb(Li_{0,20}W_{1,80})O_6$, qui contient cependant très peu de lithium.

Par réaction des composés $KTaWO_6$ et $RbTaWO_6$ à 800°C, nous mettons en évidence une solution solide $(K_yRb_{1-y})(Ta, W)O_6$: $0 \leq y \leq 1$. Comme dans le cas du composé $KTaWO_6$, cette solution solide s'hydrate instantanément à température ordinaire, pour donner le composé pyrochlore $(K_yRb_{1-y})(TaW)O_6$, $y H_2O$ dans lequel la quantité maximale d'eau présente dans la structure est déterminée par la teneur en potassium. Cette dernière réaction est d'ailleurs réversible : la déshydratation a lieu dès 200°C. L'analyse par diffraction X ainsi que l'étude des pertes de masse permettent d'écrire les réactions suivantes :



$$y\,KTaWO_6 + (1-y)\,RbTaWO_6 \xrightarrow{800°C} (K_yRb_{1-y})(TaW)O_6,$$

$$(K_yRb_{1-y})(TaW)O_6 \underset{H_2O}{\xrightarrow{20°C}} (K_yRb_{1-y})(TaW)O_6,\ yH_2O$$

$$0 \leq y \leq 1.$$

L'étude des diagrammes de poudre des composés $(K_yRb_{1-y})TaW)O_6$, yH_2O met en évidence une évolution continue des paramètres ainsi que des intensités. Le paramètre de la maille cubique présente les valeurs suivantes :

$a = 10,47_8$ Å pour $K(TaW)O_6$, H_2O [4],
$a = 10,41_4$ Å pour $(K_{0,5}Rb_{0,5})(TaW)O_6$, $(H_2O)_{0,5}$,
$a = 10,36_1$ Å pour $Rb(TaW)O_6$.

Cette évolution du paramètre peut être attribuée à l'introduction progressive d'eau dans la structure et non à la substitution du rubidium par le potassium; les composés $RbTaWO_6$ et $KTaWO_6$ ont en effet des paramètres très inférieurs, respectivement égaux à 10,36 et 10,31 Å.

L'évolution progressive des intensités, et plus particulièrement la diminution du rapport I_{311}/I_{222} lorsque y augmente, est à rapprocher de celle des composés $Tl_{1+x}(Ta_{1+x}W_{1-x})O_6$ (5), et $Tl_xTaO_{2+x}F_{1-x}$ (6) (7); une étude structurale des compositions intermédiaires est actuellement en cours qui devrait permettre d'établir la position des molécules d'eau et des atomes alcalins dans la maille cubique.

L'étude de la déshydratation du composé $KTaWO_6$, H_2O a été effectuée au moyen de la chambre Guinier haute température, entre 80 et 250°C et conduit de la même façon au composé $KTaWO_6$, yH_2O présentant un grand domaine d'homogénéité : $0 \leq y \leq 1$. Nous obtenons en effet, là encore, une diminution progressive du paramètre de la maille lorsque la teneur en eau diminue. On peut donc caractériser la réversibilité de la réaction (hydratation-déshydratation) par une évolution réversible du paramètre de la maille et des intensités du diagramme de poudre.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) D. BABEL, G. PAUSEWANG et W. VIEBAMN, *Z. Naturf.*, 22, n° 11, 1967, p. 1219.

(2) B. RAVEAU et J. C. THOMAZEAU, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 540.

(3) C. MICHEL et B. RAVEAU, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 323.

(4) La valeur du paramètre de la maille cubique de ce composé est très légèrement différente de celle observée précédemment (2) : $a = 10,46_9$ Å. Cet écart est vraisemblablement dû à une faible variation de la teneur en eau.

(5) R. DESCHANVRES, G. DESGARDIN, M. HERVIEU, C. MICHEL et B. RAVEAU, Communication à la Société chimique de France, Rouen, 19 mai 1970.

(6) J. L. FOURQUET, G. ORY, G. GAUTHIER et R. DE PAPE, *Les phases oxyfluorées de composition* $Tl_xNbO_{2+x}F_{1-x}$ *et* $Tl_xTaO_{2+x}F_{1-x}$, Communication à la Société chimique de France, Rouen, 19 mai 1970.

(7) J. L. FOURQUET, G. ORY, G. GAUTHIER et R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 773.

(*Groupe de Cristallographie*
et Chimie du Solide,
Laboratoire
de Chimie minérale industrielle,
Faculté des Sciences,
Esplanade de la Paix,
14-*Caen, Calvados.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des sulfures mixtes des terres rares de formule générale* $LL'S_3$ [L = La, Ce, Pr, Nd *et* L' = lanthanides *et* Y]. Note (*) de MM. **Tien Vovan**, **Daniel Carré** et **Parviz Khodadad**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les sulfures mixtes des terres rares de formule générale $LL'S_3$ (L = La, Ce, Pr, Nd et L' = lanthanides et Y), préparés à 1450 et 1000°C, révèlent des solutions solides d'étendue plus ou moins large : cubiques de type Th_3P_4, à haute température et orthorhombiques de type $Gd_2S_3\alpha$, à basse température. Trois séries de phases nouvelles ont été rencontrées à basse température : le type $TmCeS_3$ est monoclinique ($P2_1$ ou $P2_{1/m}$); le type $YbNdS_3$ est orthorhombique ($B22_12$); le dernier, orthorhombique, est isotype de $YScS_3$. On donne les paramètres cristallins et discute l'aspect structural concernant ces diverses phases.

Dans nos travaux antérieurs ([1]), nous avons étudié à haute température (1450°C), les systèmes Er_2S_3-L_2S_3 [L = La, Ce] et Ce_2S_3-L_2S_3 [L = La, Pr, Nd, Gd]. L'étude de ces sulfures mixtes a mis en évidence des solutions solides cubiques continues, de type Th_3P_4 pour Ce_2S_3-L_2S_3. En ce qui concerne Er_2S_3-L_2S_3, une phase nouvelle désignée par F (tableau), de type inconnu, a été rencontrée. Depuis, nous avons isolé d'autres sulfures mixtes de type F qui figurent au tableau. Le réseau cristallin n'est toujours pas connu, faute de monocristal.

TABLEAU.

Combinaisons L_2S_3-L'_2S_3 *des terres rares.*

L.	L'.......	Nd.	Dy.	Y.	Ho.	Er.	Tm.	Yb.	Lu.
La	1000°C...	$^{\alpha}$S. S. C.	G	G	G	G	G	I	I
	1450.....	$^{\gamma}$S. S. C.	F	F	F	F	F	?	?
Ce	1000°C...	$^{\alpha}$S. S. C.	$^{\alpha}$S. S. L.	$^{\alpha}$S. S. L.	G	G	G	H	H
	1450.....	$^{\gamma}$S. S. C.	$^{\gamma}$S. S. L.	F	F	F	F	?	?
Pr	1000°C...	$^{\alpha}$S. S. C.	$^{\alpha}$S. S. L.	$^{\alpha}$S. S. L.	$^{\alpha}$S. S. L.	G	G	H	H
	1450.....	$^{\gamma}$S. S. C.	$^{\gamma}$S. S. L.	$^{\gamma}$S. S. L.	$^{\gamma}$S. S. L.	$^{\gamma}$S. S. L.	F	?	?
Nd	1000°C...	–	$^{\alpha}$S. S. L.	$^{\alpha}$S. S. L.	$^{\alpha}$S. S. L.	$^{\alpha}$S. S. L.	G	H	H
	1450.....	–	$^{\gamma}$S. S. L.	$^{\gamma}$S. S. L.	$^{\gamma}$S. S. L.	$^{\gamma}$S. S. L.	F	?	?

F, phase de type inconnu; G, phase de symétrie monoclinique; H, phases orthorhombiques isotypes de $YbNdS_3$; I, phases orthorhombiques isotypes de $YScS_3$; $^{\alpha}$S. S. C., solutions solides continues orthorhombiques de type $Gd_2S_3\alpha$; $^{\alpha}$S. S. L., solutions solides limitées orthorhombiques de type $Gd_2S_3\alpha$; $^{\gamma}$S. S. C., solutions solides continues cubiques de type Th_3P_4; $^{\gamma}$S. S. L., solutions solides limitées cubiques de type Th_3P_4.

Le polymorphisme ([2]) des sulfures L_2S_3 des éléments légers des terres rares nous a conduits à envisager l'étude des sulfures mixtes à basse température.

Les préparations sont faites à partir des sulfures L_2S_3 et L'_2S_3 en ampoule de silice vidée d'air et chauffée 2 jours à 1000°C. Les diagrammes Debye

et Scherrer des produits conduisent aux observations suivantes (tableau) : des solutions solides orthorhombiques plus ou moins limitées, de type $Gd_2S_3\alpha$ (9), se forment pour L = La, Ce, Pr, Nd et L' = Dy, Y, Ho, Er. De plus, deux types nouveaux G et H ont été isolés. Enfin, nous avons observé deux composés orthorhombiques I, isotypes de $LScS_3$ (4).

Solutions solides orthorhombiques de type $Gd_2S_3\alpha$. — Pour les compositions allant de L_2S_3 à L'_2S_3 (L = La, Ce, Pr et L' = Nd) des solutions solides continues se forment, vu le faible écart des rayons des lanthanides intéressés. Par contre, avec L = Ce, Pr, Nd et L' = Dy, Y, Er, Ho la solution solide va de L_2S_3 à $LL'S_3$. Cette observation va dans le sens de l'argument structural : savoir que le réseau de $Gd_2S_3\alpha$ comporte en nombres égaux des sites métalliques à coordinence 7 et 8 [(9), (3)]. Dans les mixtes $(L, L')_2S_3$, les sites à coordinence 7 sont progressivement occupés par l'élément L' et ce jusqu'à la limite qui correspond à la formule $LL'S_3$.

Étude des phases H. — Dans le cas où L = Ce, Pr, Nd et L' = Yb et Lu, un type structural nouveau apparaît pour la composition équimoléculaire. L'étude d'un monocristal de $YbNdS_3$ révèle un réseau orthorhombique, de groupe spatial $B 22_1 2$ dont les paramètres mesurent : $a = 12{,}52 \pm 0{,}02$ Å; $b = 9{,}45 \pm 0{,}01$ Å; $c = 3{,}85 \pm 0{,}01$ Å. Avec quatre unités de $YbNdS_3$ par maille, la masse volumique calculée de 6,32 g/cm^3 est en bon accord avec la masse volumique mesurée 6,42 g/cm^3. La structure cristalline vient d'être établie par Carré (8).

Les autres composés homologues ont les paramètres a, b, c (Å) suivants : $YbCeS_3$: 12,65; 9,46; 3,90. $YbPrS_3$: 12,56; 9,45; 3,87. $LuCeS_3$: 12,56; 9,49; 3,88. $LuPrS_3$: 12,57; 9,47; 3,79. $LuNdS_3$: 12,53; 9,42; 3,84.

Étude des phases G. — L'étude d'un monocristal de $TmCeS_3$, nous a conduits à un réseau monoclinique dont les constantes sont : $a = 11{,}09$ Å, $b = 21{,}42$ Å, $c = 3{,}98$ Å, $\gamma = 102°95$. Les groupes spatiaux possibles sont $P 2_1$ ou $P 2_{1/m}$; la masse volumique calculée (5,80 g/cm^3) est en bon accord avec celle mesurée (5,69 g/cm^3), avec huit unités formulaires par maille. La structure de ce composé est en cours d'étude. Les paramètres a, b, c (Å) et γ (°) des composés isotypes de $TmCeS_3$ sont : $DyCeS_3$: 11,14; 21,46; 3,99; 103°60. $YLaS_3$: 11,09; 21,36; 3,98; 102°74. $HoLaS_3$: 11,12; 21,32; 3,99, 103°88. $HoCeS_3$: 11,08; 21,33; 3,98; 103°39. $ErLaS_3$: 11,10; 21,20; 3,99; 103,94. $ErCeS_3$: 11,11; 21,46; 3,97; 103°37. $ErPrS_3$: 11,09; 21,42; 3,98; 102°95. $TmLaS_3$: 11,11; 21,59; 3,99; 102°58. $TmPrS_3$: 11,06; 21,33; 3,96; 102°95. $TmNdS_3$: 11,04; 21,23; 3,95; 103°15.

Étude des phases I. — Les phases I, orthorhombiques et isotypes de $YScS_3$ (1), sont observées pour $YbLaS_3$ et $LuLaS_3$ dont voici les paramètres :

	a (Å).	b (Å).	c (Å).
$YbLaS_3$	7,06	6,30	9,61
$LuLaS_3$	7,04	6,27	9,61

Conclusions. — Considérant les travaux de Roth et Schneidner [(5), (6), (7)] sur les oxydes mixtes des terres rares, nous avons cherché à définir le comportement des sulfures; chez les oxydes, les produits mixtes appartiennent, dans la plupart des cas, à des domaines d'homogénéité plus ou moins larges, ayant la structure des oxydes constituants. Avec les sulfures, nous avons observé des solutions solides très étendues pour les sulfures dont les métaux ont des dimensions voisines et même coordinence. Ce domaine d'homogénéité est moins vaste lorsque l'écart entre les dimensions des métaux devient trop important et la coordinence différente.

Les structures des types I (type $YScS_3$) et H (type $YbNdS_3$) se caractérisent toutes deux par des coordinences différentes des deux éléments des terres rares en présence : 6 pour le lanthanide lourd, qui se trouve toujours au centre d'un octaèdre déformé, et supérieure à 6 pour le lanthanide léger dont l'environnement est toujours dissymétrique. Il est raisonnable de penser que les mêmes caractères se retrouveront dans les types F et G dont les structures sont encore inconnues, et que l'existence de ces nouvelles phases intermédiaires repose essentiellement sur l'inaptitude des éléments du début et de la fin de la famille des terres rares à accepter le même environnement d'atomes de soufre. Le soufre possédant, par ailleurs, une polarisabilité plus grande que celle de l'oxygène, il en résulte la formation d'un nombre plus élevé de types cristallins chez les sulfures que chez les oxydes mixtes.

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) Vovan Tien, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Paris, 1968.

(2) J. Flahaut, P. Laruelle, Mme J.-P. Pardo et Mlle M. Guittard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1399.

(3) P. Besançon et P. Laruelle, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 48.

(4) N. Rodier et P. Laruelle, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2127.

(5) S. Gellis, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 243.

(6) R. S. Roth, *Progress in the Sciences and Technology of the Rares Earths*, I, Pergamon Press, 1964, p. 167.

(7) S. J. Schneidner, R. S. Roth et J. L. Warnig, *Research, Nat. Bur. Stand.*, 64 A, 1960, p. 317.

(8) D. Carré, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Paris, 1970.

(9) C. T. Prewitt et A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 7, n° 6, 1968, p. 1090.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Équipe associée au C. N. R. S.,
et Laboratoire de Physique,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle série de séléniates doubles* $Na_2M^{II}(SeO_4)_2, 2H_2O$ *avec* $M^{II} =$ Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn *et* Cd. *Étude cristallochimique détaillée de* $Na_2Mn(SeO_4)_2, 2H_2O$ *et* $Na_2Cd(SeO_4)_2, 2H_2O$. Note (*) de MM. **Hossein Chamchiri** et **Serge Peytavin**, présentée par M. Georges Champetier.

La préparation des séléniates doubles $Na_2M^{II}(SeO_4)_2, 2H_2O$ a été effectuée pour $M^{II} =$ Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Cd. Trois séries de sels isotypes ont été mises en évidence. Les séléniates doubles hydratés de manganèse et de cadmium forment une de ces séries; leur étude thermochimique révèle l'existence des sels anhydres également isotypes.

Faisant suite à un travail concernant les sulfates doubles de la série $Na_2M^{II}(SO_4)_2, xH_2O$ [(1), (2)], M^{II} étant un élément divalent de la série magnésienne, nous nous sommes proposés une étude systématique des composés obtenus par substitution de l'anion SO_4^{2-} par l'anion SeO_4^{2-}. Les séléniates doubles de formule générale $Na_2M^{II}(SeO_4)_2, 2H_2O$ sont obtenus par cristallisation en solution aqueuse sous la pression atmosphérique du mélange équimoléculaire de séléniate de sodium Na_2SeO_4 et de séléniate métallique $M^{II}SeO_4.xH_2O$, chauffé vers 60°C pour $M^{II} =$ Ni, et 30°C dans les autres cas. Pour le dihydrate $Na_2Fe(SeO_4)_2, 2H_2O$, il est indispensable de travailler en atmosphère réductrice afin d'éviter l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+}.

Les séléniates simples $M^{II}SeO_4, xH_2O$ sont obtenus par l'action en solution aqueuse de l'acide sélénique respectivement sur l'oxyde et le sulfure dans le cas du cuivre et du fer, et sur les carbonates métalliques pour les autres sels [(3) à (6)].

Les dosages du métal divalent M^{II} et du sélénium, confirment la grande pureté de ces produits.

Pour les composés isolés dans cette étude, nous avons pu définir par étude radiocristallographique les trois séries de phases isotypes suivantes :

1° $Na_2M^{II}(SeO_4)_2, 2H_2O$ avec $M^{II} =$ Mg, Fe, Co, Ni ou Zn;

2° » » = Mn ou Cd;

3° » » = Cu.

Les études par spectrographie d'absorption infrarouge confirment ces résultats. De même, l'étude des systèmes $Na_2Cu(SeO_4)_2, 2H_2O$-$Na_2Zn(SeO_4)_2, 2H_2O$, $Na_2Cu(SeO_4)_2, 2H_2O$-$Na_2Cd(SeO_4)_2, 2H_2O$ et $Na_2Cd(SeO_4)_2, 2H_2O$-$Na_2Zn(SeO_4)_2, 2H_2O$ fait apparaître, dans chaque cas, l'existence de solutions solides limites.

Pour chacun des séléniates doubles étudiés, l'obtention de monocristaux est très délicate. Nous avons, cependant, pu isoler ceux correspondant à

$Na_2Zn(SeO_4)_2$, $2H_2O$, $Na_2Cd(SeO_4)_2$, $2H_2O$ et $Na_2Cu(SeO_4)_2$, $2H_2O$. L'étude cristallographique des sels doubles des première et troisième séries est actuellement en cours. Celle de la deuxième série a été réalisée par les méthodes du monocristal; les résultats obtenus permettent d'envisager une isotypie avec les sulfates doubles correspondants. L'étude de solution solide dans le système $Na_2Cd(SO_4)_2$, $2H_2O$-$Na_2Cd(SeO_4)_2$, $2H_2O$ confirme cette hypothèse.

Dans cette Note, nous donnons les résultats de l'étude cristallochimique des composés $Na_2Mn(SeO_4)_2$, $2H_2O$ et $Na_2Cd(SeO_4)_2$, $2H_2O$.

1. ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Les diffractogrammes de ces deux sels ont été indexés dans le système monoclinique, groupe spatial $P2_1/c(C^5_{2h})$, avec deux motifs par maille. Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau I en comparaison avec celles des composés sulfates correspondants.

TABLEAU I.

Constantes cristallographiques de $Na_2M^{II}(AB_4)_2$, $2H_2O$.

M^{II}.	Mn.		Cd.	
AB_4.	SeO_4.	SO_4 (²).	SeO_4.	SO_4 (²).
$a \pm 0,002$	5,921	5,815	5,997	5,911
$b \pm 0,001$	13,309	12,981	13,316	13,020
$c \pm 0,004$	5,691	5,487	5,766	5,564
$\beta \pm 0,07$	105,78	106,05	105,95	106,26
$Vx \pm 0,5$	431,6	397,1	442,1	411,1

2. COMPORTEMENT THERMIQUE. — Les essais ont été réalisés par analyse thermogravimétrique avec une montée en température de 5 à 10°C/h, en atmosphère contrôlée. Les phases intermédiaires ont été identifiées par diffraction X. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

$Na_2Mn(SeO_4)_2$, $2H_2O$	$Na_2Cd(SeO_4)_2$, $2H_2O$
↓ 145°	↓ 130°
$Na_2Mn(SeO_4)_2$	$Na_2Cd(SeO_4)_2$
↓ 440°	↓ 525°
$Na_2SeO_4 + Mn_3O_4$	$Na_2SeO_4 + CdO$

Les températures figurant dans ce tableau sont celles relevées à la pression atmosphérique; dans chaque cas elles correspondent au début de la perte de poids.

L'examen des diagrammes Debye-Scherrer des séléniates doubles anhydres $Na_2Mn(SeO_4)_2$ et $Na_2Cd(SeO_4)_2$ montre que ces deux composés sont isotypes (tableau III).

TABLEAU III.

Diffractogramme des séléniates doubles anhydres (rayonnement X, CuKα₁, λ = 1,5405 Å).

$Na_2Mn(SeO_4)_2$			$Na_2Cd(SeO_4)_2$		
θ.	*d.*	$\frac{I}{I_0}$	θ.	*d.*	$\frac{I}{I_0}$
6,60	6,701	15	6,51	6,793	20
7,25	6,103	5	7,18	6,612	5
7,56	5,854	30	7,46	5,932	90
10,00	4,435	20	9,90	4,480	10
10,31	4,303	20	10,82	4,103	15
11,08	4,007	20	11,74	3,785	80
11,89	3,738	55	13,10	3,398	25
13,30	3,348	5	13,40	3,323	90
13,57	3,282	60	14,16	3,148	70
14,40	3,097	30	15,16	2,945	100
15,38	2,904	100	15,60	2,864	20
15,90	2,811	15	16,38	2,731	60
16,60	2,696	20	16,43	2,723	10
16,70	2,680	20	17,00	2,634	15
17,30	2,590	10	19,08	2,356	5
19,40	2,318	20	19,30	2,330	10

3. CONCLUSIONS. — L'ensemble des résultats présentés dans cette Note nous conduit aux observations suivantes :

— Dans les composés de la série $Na_2M^{II}(SO_4)_2$, $x H_2O$ la substitution de l'anion SO_4^{2-} par l'anion SeO_4^{2-}, dans les conditions expérimentales choisies, conduit uniquement à l'existence de composés dihydratés (dans les mêmes conditions les sulfates doubles étaient obtenus dihydratés seulement pour $M^{II} = Cr$, Mn, Cu et Cd, mais tétrahydratés pour $M^{II} = Mg$, V, Fe, Co, Ni ou Zn).

— La substitution des anions SO_4^{2-} par des anions SeO_4^{2-} plus volumineux (S—O = 1,48 Å; Se—O = 1,61 Å) se traduit par une augmentation du volume de maille du composé correspondant (tableau I).

— Les sulfates doubles $Na_2Mn(SO_4)_2$, $2 H_2O$ et $Na_2Cd(SO_4)_2$, $2 H_2O$ se déshydratent dès 100°C; les séléniates doubles correspondants sont donc plus stables (tableau II).

(*) Séance du 30 novembre 1970.

(1) COT, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 1041.
(2) COT, PEYTAVIN et MAURIN, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 551.
(3) MITSCHERLICH, *Pogg. Ann.*, 11, 1827, p. 323.
(4) GALEN, *Thèse Pharmacie*, Montpellier, 1965.
(5) KLEIN, *Ann. Chim.*, 14, 1940, p. 263.
(6) TUTTON, *Proc. Roy. Soc.*, 1918, p. 352.

(Laboratoire de Chimie minérale C, place Eugène-Bataillon, Faculté des Sciences, 34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un appareil d'analyse thermique différentielle sous pression. Étude du système métaborate de sodium-eau.* Note (*) de MM. **Paul Tolédano** et **Ali Benhassaïne**, présentée par M. Georges Champetier.

Un nouvel appareil d'analyse thermique différentielle sous pression a été réalisé. Il permet d'appliquer l'A. T. D. aux systèmes comportant un constituant volatil, jusqu'à une température de 600°C et une pression de l'ordre de 300 bars.

L'examen des équilibres du système métaborate de sodium-eau, a été repris à l'aide de cet appareil.

Afin d'appliquer la méthode d'analyse thermique différentielle aux composés et aux mélanges comportant un constituant volatil, nous avons réalisé un appareil qui permet leur étude par A. T. D. jusqu'à 600°C et 300 bars.

Cet appareil est conçu en vue de remédier à certains défauts fréquents des dispositifs analogues [(1), (2), (3)] : présence d'un volume mort dans l'enceinte expérimentale, entraînant une évaporation notable du composé volatil; utilisation d'un joint ordinaire qui n'assure plus l'étanchéité au-dessus de 100 bars; existence d'un gradient de température important au niveau des produits à analyser.

D'autre part, afin que cet instrument soit d'une utilisation et d'un nettoyage aisés, les logements de l'échantillon et du témoin sont pourvus d'un chemisage amovible et d'une ouverture individuelle.

Description. — L'appareil proposé (*fig.* 1) est réalisé en acier inoxydable NS 21 C. Il comporte un corps de bombe, A, présentant deux larges méplats. Deux cavités cylindriques y sont ménagées; à leur partie inférieure un téton sert de logement au couple thermoélectrique. Chaque enceinte est chemisée intérieurement par un tube T à parois minces (0,4 mm) dont le volume utile est de 3 cm^3.

L'échantillon et le composé témoin, réduits en poudres homogènes, remplissent les tubes T et sont tassés à la presse jusqu'au contact de la pièce P, dont la base s'ajuste exactement à l'intérieur de T. On élimine ainsi l'espace mort.

L'étanchéité des deux enceintes est assurée par une fermeture à autoserrage. Écrasé entre le piston P qui sert de presse-joint et le boulon B, le joint annulaire de cuivre recuit J est maintenu en état de compression par la pression qui règne dans la bombe. L'écrou E, qui se visse à la partie supérieure de P, permet l'extraction du piston et du joint, lors de l'ouverture de la bombe.

En utilisant un piston percé d'un conduit axial, on peut envisager d'effectuer des mesures en atmosphère contrôlée ou à pression fixée.

Pour la réalisation des mesures d'A. T. D. la bombe est logée dans un bloc cylindrique S en aluminium, muni d'un chapeau, placé dans l'axe d'un four vertical à glissières. Ce dispositif, joint à la forme de la bombe, assure une répartition plus symétrique de la température au niveau des composés analysés; il en résulte une dérive très faible des courbes obtenues.

Application. — Cet appareillage a été utilisé pour l'examen du système $NaBO_2$-H_2O. Au cours d'une étude antérieure [(1), (4)] il avait été proposé,

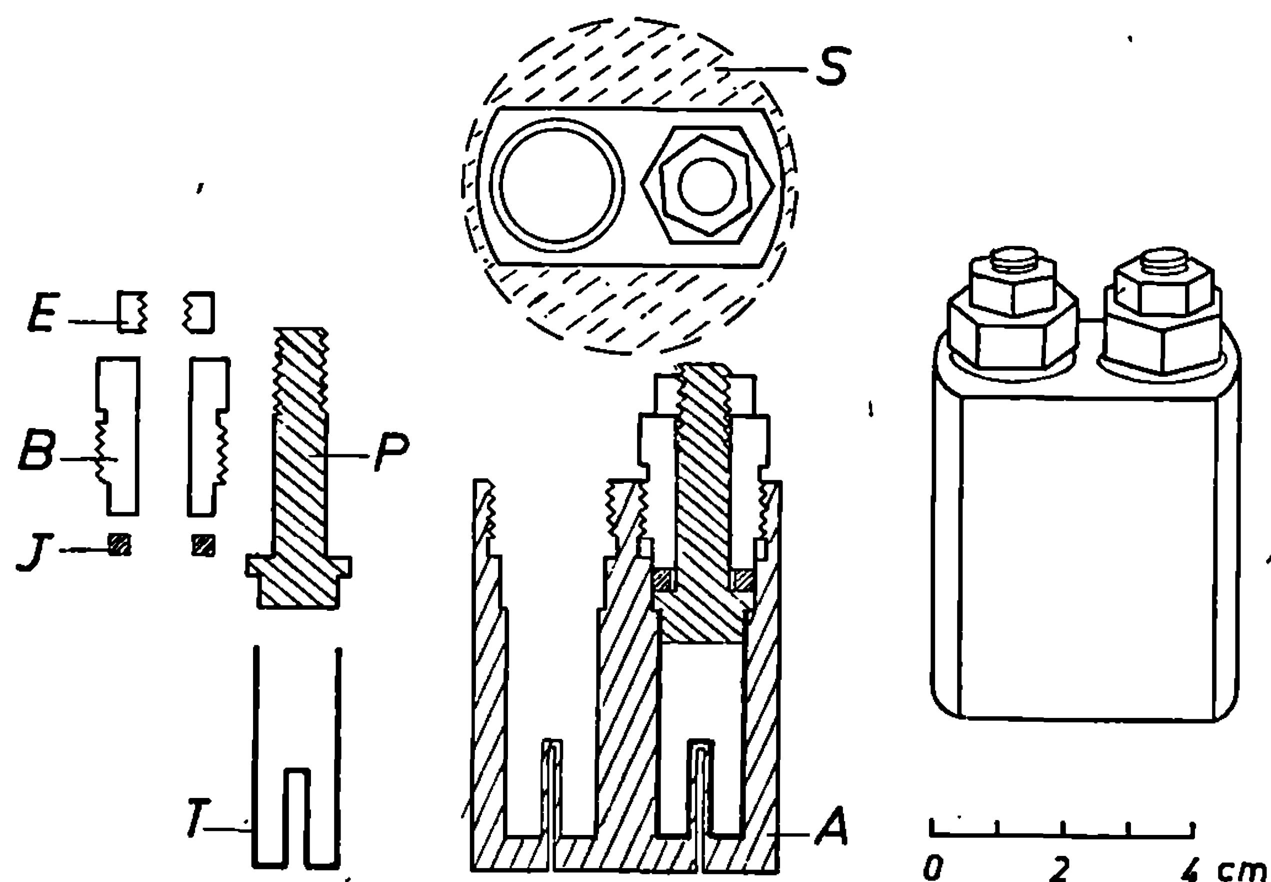


Fig. 1.

outre les hydrates à 4, 2 et 0,5 H_2O, un monohydrate stable entre 105 et 155°C. L'analyse thermogravimétrique semblait confirmer ce résultat. Or le monohydrate ne s'est pas manifesté dans le système ternaire H_2O-Na_2O-B_2O_3 (5). De plus il n'a pas été retrouvé au cours d'une étude de 0 à 120°C de la solubilité du métaborate, combinée avec l'examen radiocristallographique des phases (6).

Afin d'expliquer ces résultats contradictoires nous avons repris l'analyse du binaire $NaBO_2$-H_2O par A. T. D. et mesures de solubilité sous pression. La figure 2 présente le diagramme d'équilibre liquide-solide obtenu. Le monohydrate ne se manifeste pas; les transitions entre le tétra, le di, l'hémihydrate et le sel anhydre ont lieu à 58, 112 et 306°C. La différence entre ces résultats et ceux obtenus précédemment porte sur les valeurs des solubilités et la non existence du palier de transition à 155°C. Quelques divergences concernent les températures des autres transitions. L'explication proposée est suggérée par les remarques suivantes :

— Les mesures de solubilité au-dessus de 90°C sont généralement effectuées en partant du tétrahydrate préalablement déshydraté par chauffage. Mais le composé obtenu est amorphe et se dissout mal. Il se forme un mélange visqueux qui filtre difficilement et conduit à des résultats

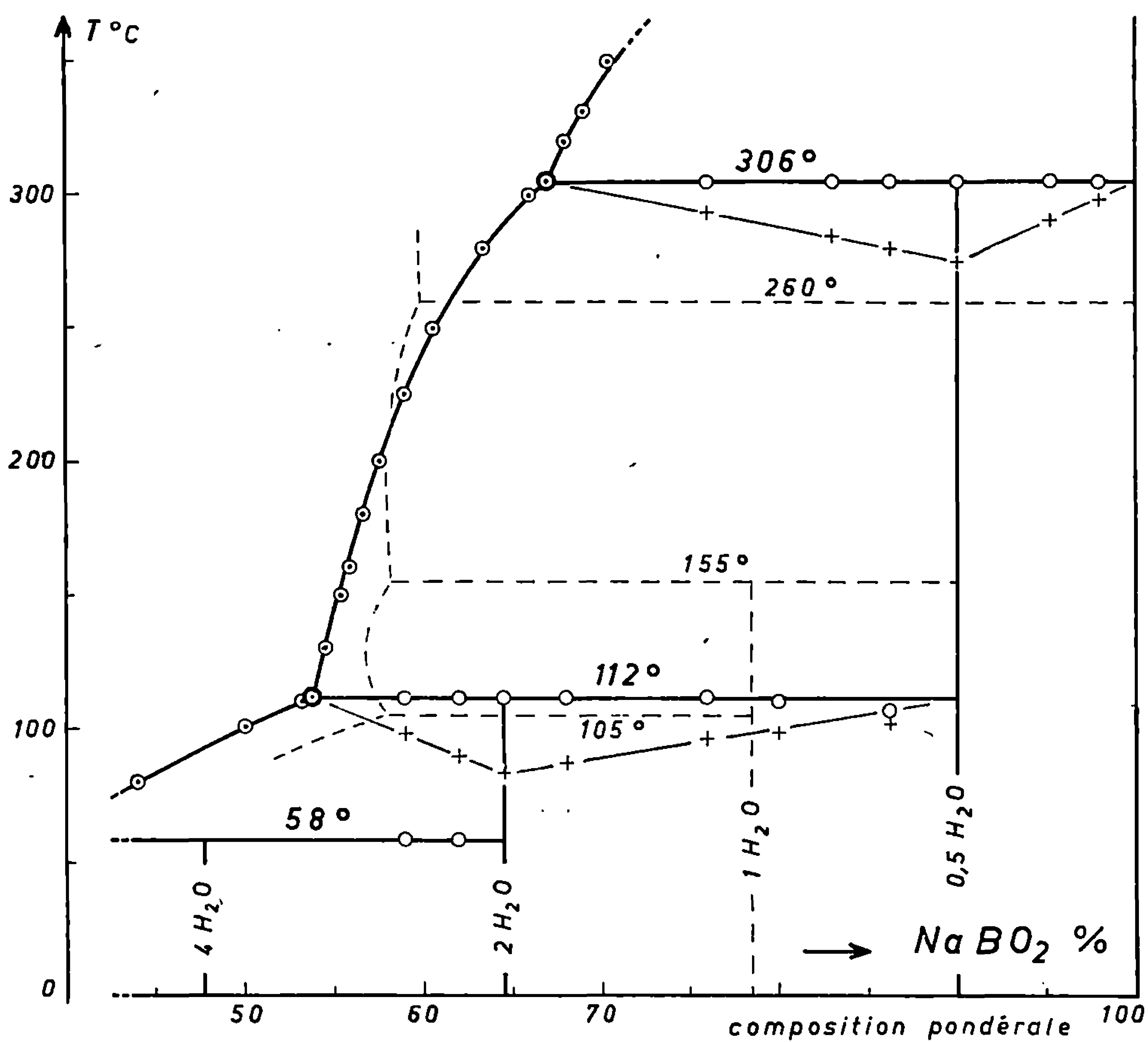


Fig. 2.

⊙ Solubilité;
○ Analyse thermique;
+ Effet thermique;
——— Travail antérieur.

erronés. Afin d'éviter ce phénomène nous avons réalisé nos mesures à partir du dihydrate et de l'hémihydrate préalablement cristallisés. La dissolution est alors franche et l'équilibre est rapidement atteint.

— Les courbes thermogravimétriques du métaborate tétrahydraté présentent un palier intermédiaire entre ceux du 2 et du 0,5 H_2O. Cet arrêt de la déshydratation, qui avait été attribué à la cristallisation d'un monohydrate, n'apparaît pas sur les courbes de thermobalance du métaborate

dihydraté. Il est dû en réalité à la dissolution du composé : la viscosité du liquide retarde le départ de l'eau qui se fait très lentement; puis vers 150°C une ébullition se produit et la déshydratation devient rapide. L'analyse thermique à la pression atmosphérique du tétrahydrate montre, de même, un effet endothermique aux environs de 150°C.

Ceci permet de penser que le phénomène observé à 155°C, et attribué à une transition monohydrate-hémihydrate, correspond en fait à l'ébullition de la solution saturée qui s'est manifestée par suite d'une mauvaise étanchéité de l'appareil utilisé. Le manque d'étanchéité, de même que l'existence d'un volume mort important, a également pour conséquence un abaissement de la température des transitions observées, d'autant plus grand que cette température est plus élevée.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) A. P. Rollet et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2578.
(2) T. Milman et R. Bouaziz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 7.
(3) J. J. Kessis, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 973.
(4) R. Bouaziz, *Ann. Chim.*, 1961, p. 386.
(5) A. Lahlou, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Paris, 1969.
(6) N. P. Nies et R. W. Hulbert, *J. Chem. Eng. Data*, 12, 1967, p. 303.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
Faculté des Sciences,
9, *quai Saint - Bernard*, Bât. F,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques germanates anhydres de sodium.*
Note (*) de MM. **Bernard Monnaye** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Georges Champetier.

Le système binaire GeO_2-NaO_2 a été étudié. Il met en évidence un mono- et un ennéagermanate. Le digermanate signalé par quelques auteurs ne semble pas exister Par contre un tétragermanate apparaît dans des équilibres uniquement métastables.

La première recherche des équilibres liquide-solide dans le système binaire GeO_2-Na_2O remonte à 1929; elle est due à Schwarz ([1]) et a été reprise un peu plus tard par Schwarz et Heinrich ([2]). Cette étude a été conduite en utilisant la méthode de trempe et s'est limitée à des mélanges ayant des teneurs pondérales comprises entre 60 et 100 % en GeO_2. Ces auteurs mentionnent trois espèces chimiques à fusion congruente : un monogermanate $GeO_2.Na_2O$, un digermanate $2\ GeO_2.Na_2O$, et un tétragermanate $4\ GeO_2.Na_2O$. Plus récemment, Tresvyatskii ([3]) a repris cette investigation par analyse thermique différentielle : seuls, deux composés apparaissent : un monogermanate (fusion à 1060°C), et un tétragermanate (fusion à 1080°C). Enfin, en 1964, Krisnha-Murthy et Aguayo ([4]) mettant en œuvre l'A. T. D. et la méthode de la trempe, récusent l'existence du tétragermanate au profit d'un ennéagermanate dibasique de formule $9\ GeO_2.2Na_2O$. Ils confirment l'absence d'un digermanate.

Devant la diversité des résultats précédents, nous avons repris l'établissement des équilibres. Les produits de départ sont d'une part, le dioxyde de germanium sous la forme quartz, soluble dans l'eau, et d'autre part, le monogermanate anhydre obtenu par déshydratation sous vide de l'heptahydrate $GeO_2.Na_2O.7\ H_2O$. Ce dernier est obtenu par cristallisation à partir de solutions aqueuses ([5]). Les courbes d'analyses thermiques directe et différentielle sont conduites à l'échauffement à partir de mélanges (0,5 g environ) avec une vitesse de chauffage de 300°C/h. Des recuits sont nécessaires, d'une part pour conduire à la cristallisation des verres qui se forment volontiers à partir du liquide dès que la composition atteint 80 % en GeO_2, et d'autre part pour faire disparaître les équilibres métastables.

Les résultats conduisent à la figure 1; ils font apparaître les espèces chimiques suivantes :

— *le monogermanate* ou (1-1) fond congrûment à 1068°C; cette valeur est voisine de celle donnée dans une publication ([3]) mais se situe nettement en dessous de celles fournies par d'autres travaux [([2]), ([4])]. L'existence d'une autre variété allotropique plus stable, non encore signalée, pourrait seule expliquer les écarts de près de 30°C observés dans ce travail;

— *le tétragermanate* ou (4-1) est entièrement métastable; il se forme volontiers à partir de mélanges fondus et donne lieu avec le monogerma-

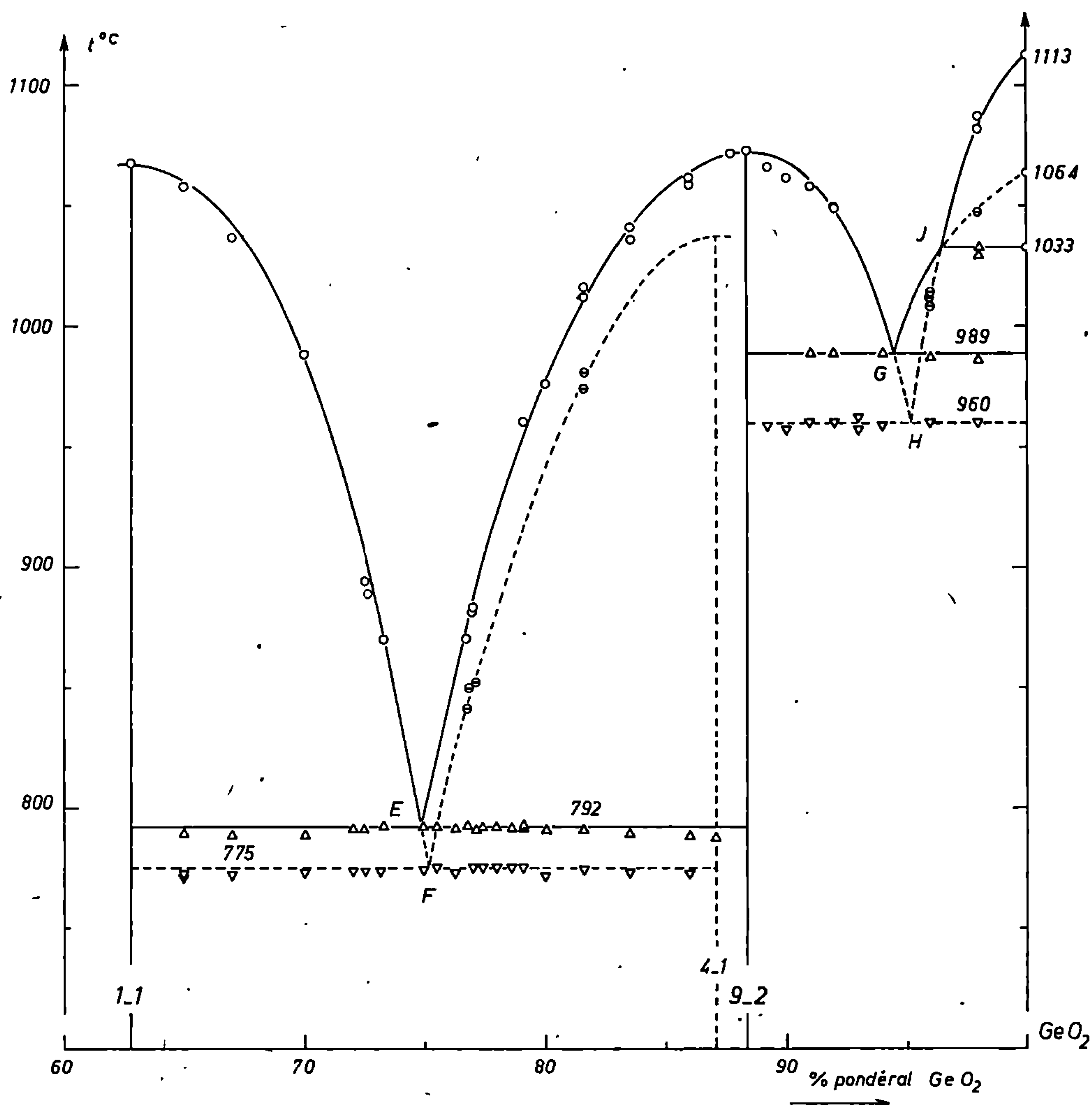


Fig. 1.

nate à un eutectique métastable qui se détruit dès que la température de recuit atteint 650°C. Cette espèce se transforme irréversiblement en ennéagermanate (9-2) sans effet thermique décelable contrairement aux indications de Wittmann et coll. ([6]). Ces derniers mentionnent un effet exothermique vers 540°C qui peut être interprété comme une dévitrification du produit. L'analyse radiocristallographique effectuée à partir du tétragermanate sur une chambre haute température du type Guinier-Lenne met en évidence (*fig.* 2) la transformation du tétra en ennéagermanate. Pour une vitesse de chauffage faible, de 18°C/h, la disparition des raies de diffraction caractéristiques du (4-1) de symétrie hexagonale et l'apparition de celles du (9-2) de symétrie quadratique, se situent vers 675°C. Cependant des fusions métastables de cette espèce ont pu être observées en l'absence du composé (9-2);

— *l'ennéagermanate dibasique* ou (9-2) occupe un large domaine dans le diagramme. Il fond congrûment à 1073°C, valeur qui est en accord avec celle déjà mentionnée ([4]). Les mélanges, dans cette zone de concentrations, demandent des temps de recuit importants;

— *le dioxyde de germanium :* les deux formes rutile et quartz se sont manifestées dans ce travail; la présence de germanates alcalins favorise

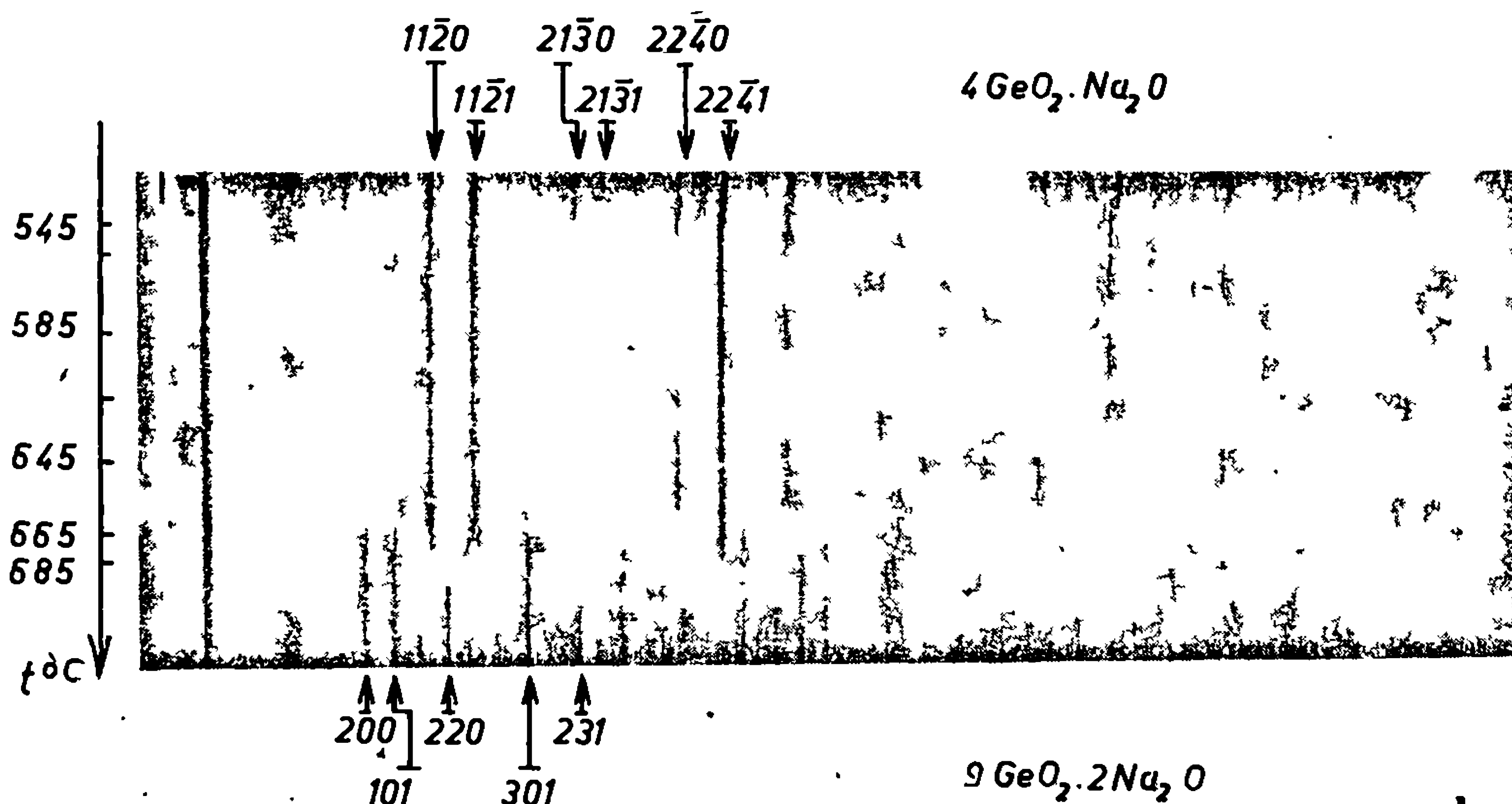


Fig. 2.

en effet la cinétique de cette transformation allotropique cristalline ([7]). La forme quartz stable fond à 1113°C; cette valeur est à comparer à celles fournies par d'autres travaux [([2]), ([3]), ([4]), ([7])]. La forme rutile peut donner lieu à une fusion métastable qui se situe à 1064°C [([10]), ([7])]. Quant à la transformation allotropique, elle a été observée sur l'oxyde et sur les mélanges riches en GeO_2. L'existence de ces deux variétés conduit à la formation de deux eutectiques mis en évidence ici pour la première fois. Notons que l'existence des deux formes quartz α et β n'ont pas été retrouvées [([8]), ([9])]. Le tableau suivant groupe les équilibres invariants de ce système.

	Ce travail.		Krishna Murthy et coll. ([4]).		
Équilibres invariants.	Tempér. (°C).	Comp. % GeO_2 (%).	Tempér. (°C).	Comp. % GeO_2 (%).	Phases en équilibre.
Eutexie stable.......	792	74,8	790	75	(1-1) + (9-2) ⇌ liq. E
» métastable.	775	75,2	–	–	(1-1) + (4-1) ⇌ liq. F
» stable.....	989	94,5	950	94,5	(9-2) + $GeO_{2\,(rutile)}$ ⇌ liq. G
» métastable.	960	95,2	–	–	(9-2) + $GeO_{2\,(quartz)}$ ⇌ liq. H
Transformation allotropique.........	1033	96,5	–	–	$GeO_{2\,(rutile)}$ + liq. J ⇌ $GeO_{2\,(quartz)}$

Le spectre de poudre du monogermanate de sodium, dont la structure a été établie par Ginetti ([11]), est en léger désaccord quant aux intensités des raies observées avec celui publié par Krishna Murthy et coll. ([4]). Pour le tétragermanate, les distances interréticulaires concordent avec celles annoncées par Wittmann et coll. ([6]). De même, celles de l'ennéagermanate confirment les résultats de White et coll. ([12]) et de Ingri et coll. [([13]), ([14])].

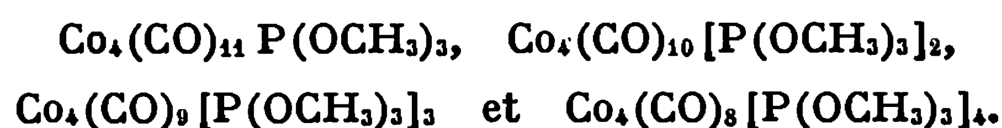
(*) Séance du 9 décembre 1970.

([1]) R. Schwarz, *Chem. Ber.*, 62, 1929, p. 2477-2483.
([2]) R. Schwarz et F. Heinrich, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 205, 1932, p. 43-48.
([3]) S. G. Tresvyatskii, *Dopovidi Akad. Nauk. Ukr. R. S. R.*, 3, 1958, p. 295.
([4]) M. Krishna Murthy et J. Aguayo, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, (9), 1964, p. 444-447.
([5]) B. Monnaye et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 981.
([6]) A. Wittmann et P. Papamantellos, *Monatsh.*, 91, 1960, p. 855-868.
([7]) G. R. Newns et R. Hanks, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 954.
([8]) J. F. Sarver et S. A. Hummel, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 43, 1960, p. 336.
([9]) J. F. Sarver, *Amer. J. Sci*, 259, 1961, p. 709.
([10]) A. W. Laubengayer et D. S. Morton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2303.
([11]) Y. Ginetti, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 63, 1954, p. 460-469.
([12]) J. F. White, E. R. Shaw et J. F. Corvin, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 315.
([13]) N. Ingri et G. Lundgreen, *Ark. Kem.*, 18, 1961, p. 479-487.
([14]) N. Ingri et G. Lundgreen, *Act. Chem. Scand.*, 17, 1963, p. 617-633.

(Laboratoire
de Chimie minérale,
Faculté des Sciences de Rouen,
76-Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et identification de nouveaux dérivés phosphorés du tétracobaltdodécacarbonyle.* Note (*) de MM. **Daniel Labroue** et **René Poilblanc**, transmise par M. Fernand Gallais.

L'action de la triméthoxyphosphine sur le tétracobaltdodécarbonyle conduit, par des réactions de substitution, aux dérivés



$$Co_4(CO)_{11}P(OCH_3)_3,\quad Co_4(CO)_{10}[P(OCH_3)_3]_2,$$
$$Co_4(CO)_9[P(OCH_3)_3]_3 \quad \text{et} \quad Co_4(CO)_8[P(OCH_3)_3]_4.$$

Les méthodes de synthèse et les spectres infrarouges de ces complexes dans la région des vibrations d'extension C—O sont présentés.

Les exemples de dérivés du tétracobaltdodécacarbonyle sont peu nombreux, en particulier n'ont été décrits que deux dérivés de substitution des groupes carbonyle par un ligand monocoordinent, à savoir les complexes :



$$Co_4(CO)_{11}P(C_6H_5)_3 \ (^1) \quad \text{et} \quad Co_4(CO)_8[P(OC_6H_5)_3]_4 \ (^2).$$

Nous avons procédé à la synthèse d'une série de composés $Co_4(CO)_{12-n}L_n$ [avec $L = P(OCH_3)_3$], montrant que divers stades de substitution sont susceptibles d'exister avec $n = 1, 2, 3$ et 4, à l'exemple de ce qui est observé dans les cas des tétrarhodiumdodécacarbonyle [(2), (3), (4)] et tétrairidiumdodécacarbonyle [(2), (5), (6)].

Dans le cas du cobalt, les dérivés s'obtiennent par action directe de la triméthoxyphosphine sur une solution de tétracobaltdodécacarbonyle selon le processus classique de déplacement de l'oxyde de carbone :



$$Co_4(CO)_{12} + nL \rightarrow Co_4(CO)_{12-n}L_n + n\,CO.$$

Suivant ce schéma, moyennant un choix approprié des conditions expérimentales, les composés $Co_4(CO)_{11}P(OCH_3)_3$ (I), $Co_4(CO)_{10}[P(OCH_3)_3]_2$ (II), $Co_4(Co)_9[P(OCH_3)]_3$ (III) et $Co_4(CO)_8[P(OCH_3)_3]_4$ (IV) ont été préparés.

Le *monosubstitué* (I) s'obtient par addition progressive de triméthoxyphosphine jusqu'au rapport 1 : 1 dans une solution de tétracobaltdodécacarbonyle maintenue à 0°C. Le solvant retenu est un carbure saturé (par exemple le pentane). Au bout de 48 h on isole le complexe (I) sous forme de cristaux noirs en portant la solution à — 20°C. Le rendement est de l'ordre de 80 %. (Calculé %, C 25,15; H 1,35; P 4,64; trouvé %, C 25,24; H 1,47; P 4,76.)

Le *disubstitué* (II) se forme rapidement à température ambiante dans une solution de pentane contenant le tétracobaltdodécacarbonyle et la

triméthoxyphosphine en proportion 1 : 2. La réaction est quantitative au bout de quelques heures. Par refroidissement à — 20°C on recueille des cristaux également noirs. (Calculé %, C 25,13; H 2,35; P 8,11; trouvé %, C, 25,69; H 2,49; P 8,12.)

Le *trisubstitué* (III) prend naissance à chaud (60°C) lorsqu'on fait réagir trois moles de ligand avec une mole de tétracobaltdodécacarbonyle en solution dans l'hexane. On n'évite que difficilement la formation simultanée du dérivé disubstitué du dicobaltoctacarbonyle, $Co_2(CO)_6[P(OCH_3)_3]_2$, qui apparaît comme un produit de dégradation de l'édifice tétraédrique initial. Après purification par cristallisation fractionnée on isole le dérivé (III) sous forme de cristaux noirs avec un rendement de l'ordre de 80 %. (Calculé %, C 25,11; H 3,13; P 10,81; trouvé %, C 25,55; H 3,47; p. 10,86.)

Le *tétrasubstitué* (IV) est obtenu avec un rendement de 50 % lors de l'addition progressive de quatre moles de triméthoxyphosphine par mole de tétracobaltdodécacarbonyle en solution dans l'hexane. A 60°C, un rapport 1 : 3 provoque la formation de (III) en quelques heures. Dès que l'analyse infrarouge du milieu réactionnel confirme que la réaction de formation du dérivé (III) est arrivée à terme, on abaisse la température à 40°C et ajoute la triméthoxyphosphine afin d'atteindre la proportion 1 : 4. Lors de cette dernière étape, le tétrasubstitué précipite sous forme de cristaux noirs car il est moins soluble que (III) qui coexiste dans le milieu réactionnel. (Calculé %, C 25,10; H 3,76; P 12,97; trouvé %, C 25,36; H 3,88; P 12,79.)

D'une façon générale, il est judicieux de suivre par spectroscopie infrarouge, l'état d'avancement de ces réactions avant de tenter tout isolement.

Nous rapportons ci-dessous les fréquences des vibrations d'extension C—O pour les quatre dérivés préparés.

TABLEAU.

Spectres infrarouges dans la région des vibrations d'extension C—O observés en solution diluée dans l'hexadécane avec étalonnage réalisé par comparaison au spectre de la vapeur d'eau (mesures effectuées à ± 0,5 cm^{-1} (*a*) ou ± 1 cm^{-1} (*b*).

(I).	(II).	(III).	(IV).
2086,5 m (*a*)	2070,0 m (*a*)	2052,0 m (*a*)	2018,0 m (*b*)
2047,5 F (*a*)	2035,0 F (*a*)	2010 F (*b*)	{ 1987 ep
2042 F (*b*)	2016,0 F (*a*)	{ 2003 F (*b*)	{ 1980 F (*b*)
2028,0 m (*a*)	2000 f (*b*)	{ 1998 ep	1950 f (*b*)
2010,5 f (*a*)	1984 f (*b*)	1983 ep	
1998 f (*b*)		1974 m (*b*)	
1879 tf (*b*)	1828,5 m (*b*)	1850 (large)	1792 F (*b*)
1849 m (*b*)	1814,5 m (*b*)	1820 (*b*)	
1834,5 m (*b*)		1805,5 (*b*)	

La présence, aux divers degrés de substitution, de bandes situées vers 1800 cm^{-1}, caractéristiques de groupements carbonyle « en pont », permet

de supposer que l'édifice tétraédrique initial est conservé dans les quatre dérivés isolés. Par contre, nos observations n'ont pas mis en évidence l'existence d'isomères, bien qu'en principe, à chacun des stades de substitution, leur nombre puisse être élevé.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

([1]) G. CETINI, O. GAMBINO, R. ROSSETTI et P. L. STANGHELLINI, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 609.

([2]) U. SARTORELLI, F. CANZIANI, S. MARTINENGO et P. CHINI, *Proceedings of XIII International Conference on Coordination Chemistry*, 1, 1970, p. 144.

([3]) R. WHYMAN, *J. Chem. Soc.*, D, 1970, p. 230.

([4]) P. CHINI et S. MARTINENGO, *J. Chem. Soc.* D, 1969, p. 1092.

([5]) L. MALATESTA et G. CAGLIO, *J. Chem. Soc.*, D, 1967, p. 420.

([6]) V. ALBANO, P. L. BELLON et V. SCATTURIN, *J. Chem. Soc.*, D, 1967, p. 730.

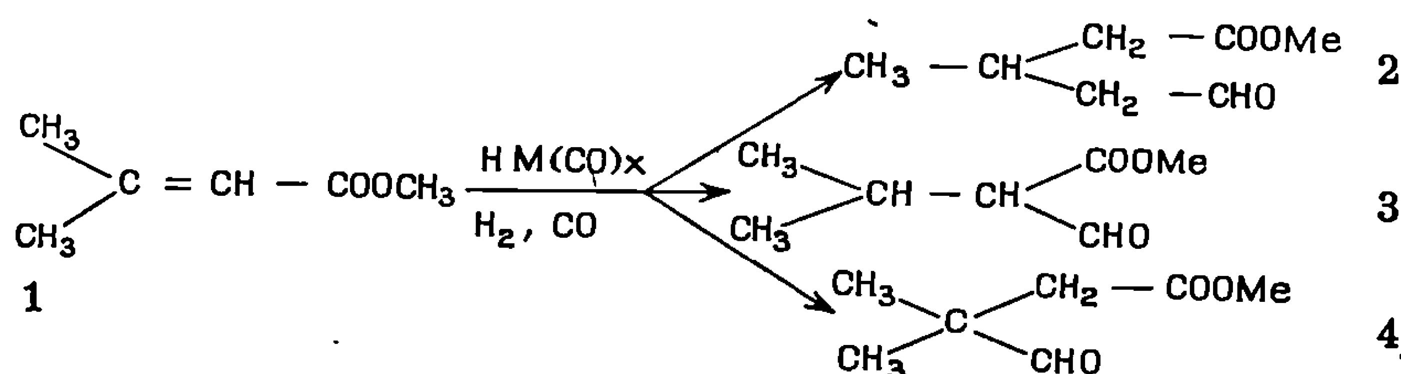
(*U. E. R. de Chimie inorganique,*
Université Paul Sabatier,
38, *rue des Trente-six-Ponts,*
31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des métaux-carbonyles avec les systèmes conjugués : Cas du méthyl-3 butène-2 oate de méthyle.* Note (*) de MM. RICHARD LAÏ, MICHEL DERBESY et EUGÈNE UCCIANI, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydroformylation du méthyl-3 butène 2 oate de méthyle 1 par $Co_2(CO)_8$ conduit à un aldéhyde-ester unique, le méthyl-3 formyl-4 butanoate de méthyle 2. La formation exclusive de 2 ne s'explique pas par une isomérisation préalable de 1 en méthyl-3 butène-3 oate de méthyle, mais plutôt par le remaniement d'un complexe intermédiaire au cours du cycle catalytique.

Dans le cadre de l'étude entreprise au laboratoire sur l'hydroformylation des oléfines fonctionnelles [(1), (2), (3)] nous avons été amenés à constater que les acides et les esters α, β-éthyléniques à chaîne droite se déconjuguaient sous l'action du dicobaltoctacarbonyle $Co_2(CO)_8$ (4). Dans le but de préciser le phénomène nous nous sommes adressés à un modèle plus simple, le méthyl-3 butène-2 oate de méthyle 1.

L'hydroformylation de celui-ci peut, en principe, conduire à la formation de trois aldéhydes isomères 2, 3 et 4, seuls ou en mélange :



La formation de 3 est très improbable en raison des effets stériques et mésomères [(5), (6)]; par contre, étant donné les règles de Keulemans (7) et l'aptitude bien connue des cobaltcarbonyles à provoquer des isomérisations importantes, l'aldéhyde 2 doit être normalement attendu ainsi qu'éventuellement l'aldéhyde 4 en raison des exceptions que souffrent ces règles (8).

Les essais d'hydroformylation ont été effectuées à des températures comprises entre 140 et 200°C avec une pression initiale de 180 kg/cm² ($p_{H_2} = p_{CO}$) et 1.10^{-2} mole de catalyseur par mole de substrat.

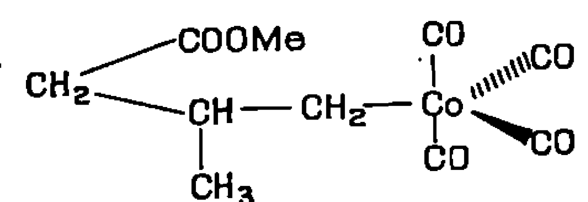
En utilisant comme source de catalyseur le dicobaltoctacarbonyle $Co_2(CO)_8$, nous n'avons pu mettre en évidence que le seul isomère 2 caractérisé entre autres par son spectre RMN (triplet à $\delta = 9{,}40.10^{-6}$). L'obtention d'un seul des trois isomères est un fait particulièrement remarquable

qui doit être imputé à la fois à la structure conjuguée du substrat, qui justifie une stricte application des règles de Keulemans, et à la réactivité du catalyseur.

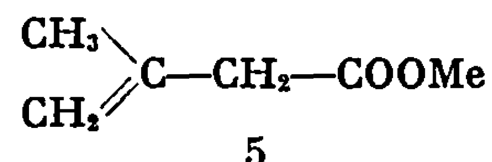
Nous nous sommes demandé si en présence d'hydrure de rhodium-tétracarbonyle HRh $(CO)_4$ la formation de 4 ne serait pas possible. En effet, les rhodiumcarbonyles sont plus spécifiques que les cobaltcarbonyles; on sait notamment qu'ils orientent l'hydroformylation des α-oléfines vers la formation de l'aldéhyde le plus substitué ([9]).

En utilisant comme source de catalyseur $RhCl_3$, 4 H_2O nous n'avons jamais obtenu d'hydroformylation. La seule réaction constatée est l'hydrogénation totale du substrat en isovalérate de méthyle. En modifiant le catalyseur par incorporation de triphénylphosphine les résultats sont inchangés. Avec ces mêmes catalyseurs il convient de préciser que, dans le cas d'un ester éthylénique non conjugué (oléate de méthyle par exemple), l'hydroformylation a lieu ([10]). Ce type d'hydrogénation, jamais signalé à notre connaissance, confirme l'inaptitude des rhodiumcarbonyles à former par hydroformylation des aldéhydes normaux, et s'explique de nouveau par la structure conjuguée du diméthyl-3.3 acrylate de méthyle qui interdit, dans ce cas, toute autre addition que celle de l'hydrogène [([5]), ([11])].

Les résultats obtenus avec les cobaltcarbonyles impliquent au cours du cycle catalytique entre 1 et $HCo(CO)_4$ une déconjugaison du substrat et la formation d'un alkylcobaltcarbonyle, tel par exemple,



En vue de vérifier si la déconjugaison du substrat, c'est-à-dire l'isomérisation de 1 en méthyl-3 butène-3 oate de méthyle 5



constitue ou non une étape distincte précédant la formation de l'alkyl-cobaltcarbonyle, nous avons essayé de mettre en évidence 5 au cours de l'action de $Co_2(CO)_8$ sur 1.

Quel que soit le degré d'avancement de la réaction, l'ester éthylénique n'ayant pas réagi est retrouvé inchangé. Par ailleurs, nous avons opéré en l'absence d'hydrogène sous pression de CO seul afin d'éviter l'hydroformylation. Cette façon de procéder a déjà permis de mettre en évidence de nombreux types d'isomérisation [([2]), ([12])]. On constate en examinant les résultats consignés dans le tableau que $Co_2(CO_8)$ est nécessaire pour que l'isomérisation se produise, mais que celle-ci n'apparaît qu'aux environs

TABLEAU.

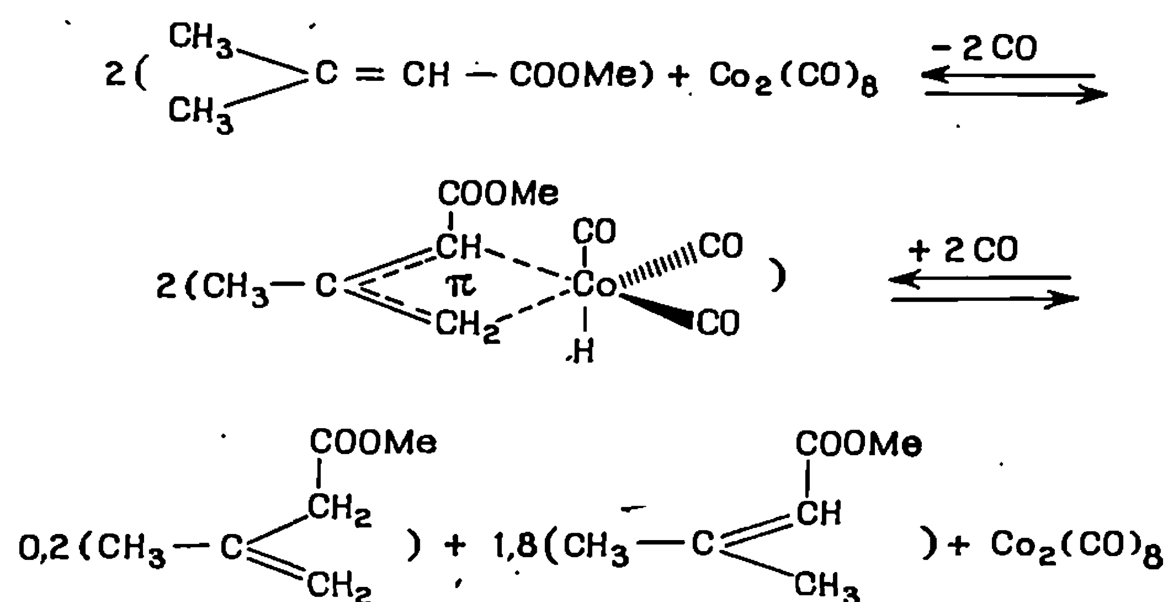
Essais d'isomérisation du méthyl-3 butène-2 oate de méthyle.
p_{CO} = 160 kg/cm²; Durée de réaction : 3 h.)

Moles $Co_2(CO)_8$ par mole de 1.	Température (°C).	Donneurs d'hydrogène.	Isomère 5 formé (moles/moles).
1.10⁻².........	150	Sans	0
5.10⁻².........	–	–	0
10.10⁻².........	–	–	0
1.10⁻².........	–	Tétradécane	0
10.10⁻².........	–	»	0
1.10⁻².........	–	Cyclohexène	0
1.10⁻².........	–	Triphénylméthane	0
1.10⁻².........	190	Sans	10
1.10⁻².........	190	Tétradécane	9
10.10⁻².........	190	»	10
1.10⁻².........	190	Cyclohexane	12
1.10⁻².........	190	Triphénylméthane	9
0.............	190	Sans	0

de 190°C [14]. La présence de $HCo(CO)_4$ est probablement indispensable à l'isomérisation. Il est possible que la formation de ce composé au détriment des hydrogènes du squelette de 1 soit difficile, mais qu'elle puisse être facilitée par l'introduction dans le milieu d'hydrocarbures possédant des hydrogènes plus ou moins mobiles. En fait, la présence de ces éventuels donneurs d'hydrogène ne modifie pas le taux d'isomérisation.

Il faut donc conclure que 5 n'est pas un intermédiaire obligatoire dans la transformation de 1 en 2.

Les faits observés peuvent s'interpréter simplement en termes d'échange de coordinats et remaniement des complexes intermédiaires dans le cadre du cycle catalytique généralement admis pour l'hydroformylation [13]. L'isomérisation 1 → 5 constatée en l'absence d'hydrogène paraît être un phénomène complètement indépendant. Nous pensons qu'il peut être expliqué par la formation intermédiaire d'un complexe π-allylique. Celui-ci, lorsque les conditions expérimentales sont favorables à sa formation, peut évoluer vers l'un ou l'autre des isomères suivant un équilibre déplacé vers 1 qui est stabilisé par conjugaison :



Ce mécanisme n'est pour l'instant qu'une hypothèse, et nous espérons que des preuves expérimentales résultant de l'étude d'autres molécules conjuguées et deutériées viendront bientôt le renforcer.

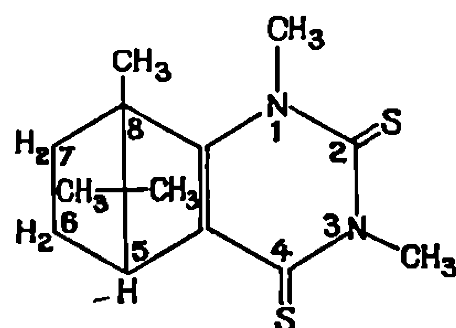
(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) R. LAÏ, M. NAUDET et E. UCCIANI, *Rev. franç. Corps gras*, 13, 1966, p. 737; 15, 1968, p. 15.
(2) R. LAÏ, E. UCCIANI et M. NAUDET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 793.
(3) E. UCCIANI, A. BONFAND, R. LAÏ et M. NAUDET, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1969, p. 2826.
(4) R. LAÏ et E. UCCIANI, Observations non publiées.
(5) H. ADKINS et G. J. KRSEK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3051.
(6) A. BONFAND, *Thèse Doctorat de Spécialité*, Marseille, 1968.
(7) A. I. M. KEULEMANS, A. KWANTES et T. VAN BAVEL, *Rec. Trav. Chim.*, 67, 1948, p. 298.
(8) I. WENDER, I. FELDMAN, S. METLIN, B. H. GWYNN et M. ORCHIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5760.
(9) I. FALBE, *Synthesen mit Kohlenmonoxyd*, Springer-Verlag, Berlin, 1967, p. 33.
(10) E. N. FRANKEL, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* (sous presse).
(11) I. WENDER, R. LEVINE et M. ORCHIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4375.
(12) R. LAÏ, E. UCCIANI et M. NAUDET, Communication Soc. Chim., 16 oct. 1969, Marseille.
(13) J. A. OSBORN, *Endeavour*, 1967, p. 144.
(14) L'isomère 5 a été isolé par chromatographie préparative et caractérisé par son spectre RMN.

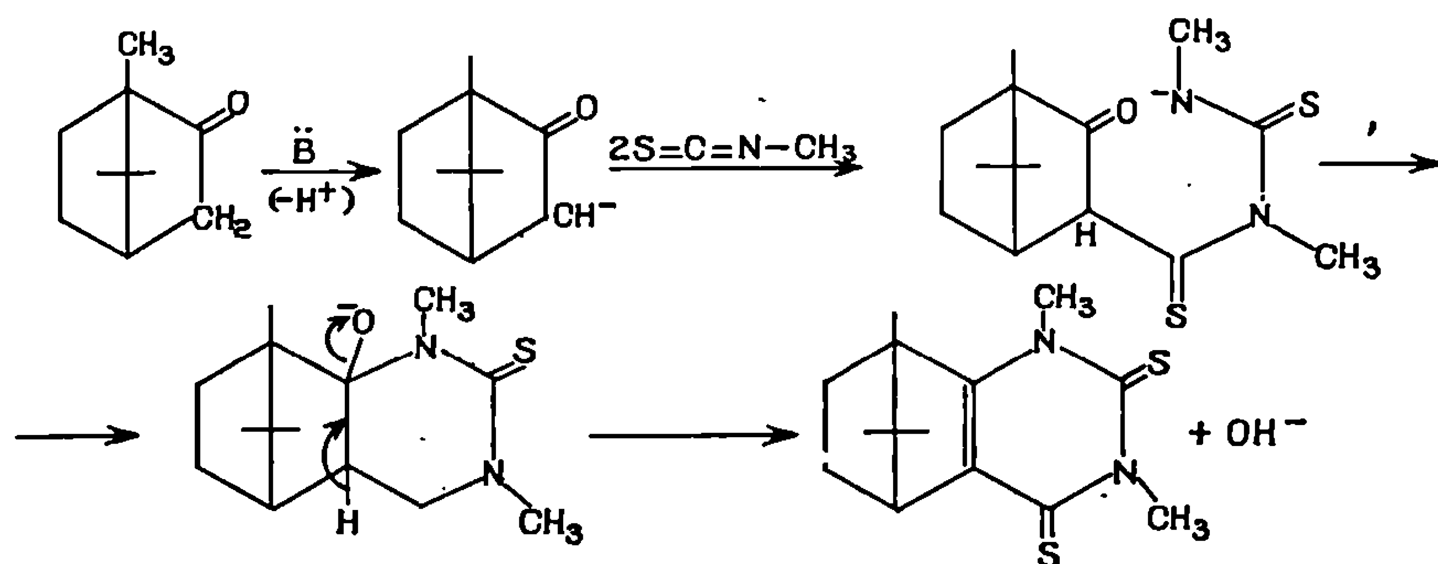
(Laboratoire de Chimie des Corps gras,
Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
Place Victor-Hugo, 13-*Marseille,* 3e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode directe de préparation de dérivés de la pyrimidine dithione et de la quinazoline dithione.* Note (*) de M. **Jean Sotiropoulos** et Mlle **Anne-Marie Lamazouère**, présentée par M. Georges Champetier.

Lors de la préparation de la méthylthioamidocétone, par action de l'isothiocyanate de méthyle sur le camphre sodé ([1]), nous avions remarqué la formation d'un produit jaune, cristallisé, fusible à 220°. L'analyse et l'étude spectrographique nous ont permis de lui attribuer la formule d'une dihydro-6.7-triméthyl-1.3.8-isopropano-5.8-quinazoline-dithione-2.4.



Ce composé hétérocyclique résulte de la cyclocondensation d'une molécule de camphre sodé avec deux molécules d'isothiocyanate de méthyle :



La cyclisation n'est possible que si la cétone est énolisable.

Il nous a paru intéressant d'appliquer cette condensation à d'autres cétones cycliques ou non, présentant des atomes d'hydrogène actifs en α du groupement carbonyle.

Nous avons examiné le comportement de l'acétone, la pinacoline, la méthyléthyleétone, l'acétophénone, la cyclohexanone et la phénylacétone.

Toutes ces cétones réagissent avec l'isothiocyanate de méthyle et engendrent des dérivés de la quinazoline dithione si la cétone est cyclique, ou des dérivés de la pyrimidine dithione (dithiouracile) si la cétone n'est pas cyclique.

De même, l'isothiocyanate de phényle réagit, dans des conditions identiques, avec certaines cétones [(II) et (V)] pour donner des produits analogues.

TABLEAU I.

	Cétone.	Isothiocyanate.	Produit.	F (°C).	$\nu_{C=C}$.	$\nu_{C=S}$.	
I :	CH_3COCH_3	$CH_3-N=C=S$	[structure]	127	1621	1330	1306 ep
II :	CH_3COCH_3	$C_6H_5-N=C=S$	[structure]	225	1623	1335	1299
III :	$CH_3COC(CH_3)_3$	$CH_3-N=C=S$	[structure]	140	1595	1318	–
IV :	$CH_3COCH_2CH_3$ *lire* : double liaison entre C_5 et C_6	$CH_3-N=C=S$	[structure]	199	1602	1330	1297
V :	$CH_3COCH_2CH_3$ *lire* : double liaison entre C_5 et C_6	$C_6H_5-N=C=S$	[structure]	260	1587	1325	1280
VI :	$CH_3COC_6H_5$ *lire* : double liaison entre C_5 et C_6	$CH_3-N=C=S$	[structure]	146	1613	1340	1325
VII :	$CH_3COCH_2C_6H_5$	$CH_3-N=C=S$	[structure]	207	1587	1335	–
VIII :	[cyclohexanone]	$CH_3-N=C=S$	[structure]	185	1595	1334	1319
IX :	[camphre]	$CH_3-N=C=S$	[structure]	220	1585	1359	1294

La cyclocondensation a été réalisée dans des conditions différentes suivant les cétones :

Avec les cyclanones, on ajoute à froid l'isothiocyanate au dérivé sodé de ces cétones préparé préalablement par action de l'amidure de sodium en milieu toluénique ou éthéré.

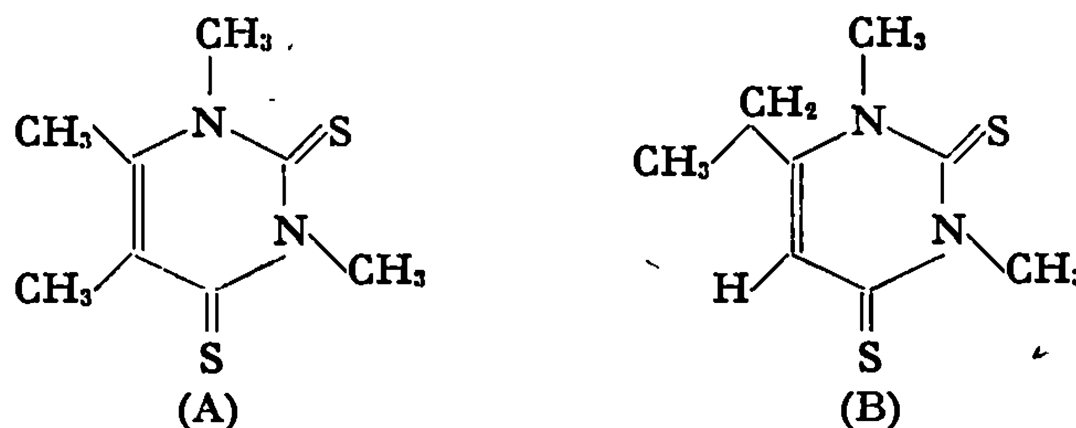
Avec les autres cétones, le mélange stœchiométrique de cétone et d'isothiocyanate est introduit dans une solution benzénique froide de tertioamylate de sodium : la réaction est légèrement exothermique. Après addition d'eau, on sépare les deux couches.

La solution aqueuse contient, sous forme de dérivé sodé, la thioamidocétone qui se forme toujours par la condensation d'une seule molécule d'isothiocyanate avec une molécule de cétone. Ces thioamidocétones ont été isolées et leur étude est également poursuivie.

La couche organique est lavée puis distillée pour éliminer le solvant. Le résidu, qui se solidifie au refroidissement, est le produit hétérocyclique : on le purifie par cristallisation dans l'acétone.

Nous faisons figurer dans le tableau ci-contre les réactifs mis en œuvre dans les différentes réactions et les composés obtenus avec leur point de fusion. En outre, nous indiquons les fréquences dues à la vibration $\nu_{C=C}$ et celles qui semblent témoigner de la présence des groupements C=S.

Les structures proposées sont confirmées par les spectres de résonance magnétique nucléaire. Ceux-ci ont surtout permis d'établir la structure des produits (IV), (V), (VII). En effet, dans chacun des cas, la réaction aurait pu conduire à deux isomères. Ainsi, par exemple, avec la méthyléthylcétone (IV) on pouvait prévoir théoriquement la formation des deux composés :



L'absence du signal du proton H_5 dans le spectre de RMN écarte définitivement la forme (B).

TABLEAU II.

	$(CH_3)_6$.	$(CH_3)_5$.	$(CH_3)_1$.	$(CH_3)_3$.	H_5.	Φ_1.	Φ_3.	Φ_6.	Φ_5.	Solvant.
(I)...	2,39	–	3,83	4,15	6,77	–	–	–	–	CD_3COCD_3
(II)...	1,88	–	–	–	6,92	7–7,6		–	–	CD_3COCD_3
(III)...	1,47	–	3,94	4,26	7,05	–	–	–	–	$CDCl_3$
(IV)...	2,44	2,6	3,95	4,36	–	–	–	–	–	$CDCl_3$
(V)...	1,99	2,39	–	–	–	7–7,6		–	–	$CDCl_3$
(VI)...	–	–	3,57	4,2	6,69	–	–	7,44	–	$CDCl_3$
(VII)...	2,06	–	3,90	4,36	–	–	–	–	7–7,5	$CDCl_3$

Dans le tableau II, nous avons réuni les signaux caractéristiques (δ en parties par million) des produits dérivés des cétones non cycliques. Nous avons conservé le numérotage du tableau précédent.

Pour les cétones cycliques, les signaux sont les suivants :

	$(CH_3)_1$.	$(CH_3)_3$.	Solvant.
(VIII)	3,88	4,36	$CDCl_3$
(IX)	3,97	4,28	$CDCl_3$

Les groupements méthyles de la molécule du camphre apparaissent à 1,40 $(CH_3)_8$, 0,94 $(CH_3)_{10}$ et 0,83 $(CH_3)_9$. Le proton H_5 donne un signal double : 3,25 et 3,2 ([2]).

L'étude de ces cycles est actuellement poursuivie. D'autre part, l'action des isocyanates sur les cétones du type R—CO—CH_2—R', déjà commencée, nous permet d'envisager une généralisation possible de cette cyclocondensation.

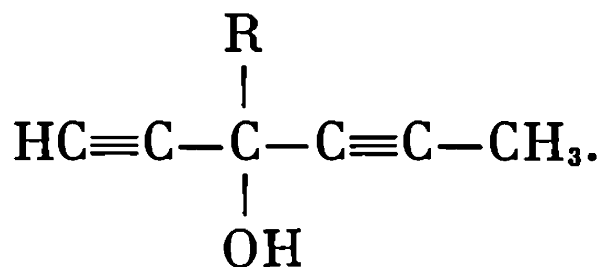
(*) Séance du 9 novembre 1970.

([1]) J. Sotiropoulos, M[lle] A. M. Lamazouère et P. Bedos, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 99.

([2]) J. Parello, Ch. Bertrand et P. Bedos, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 5034.

(Laboratoire de Chimie organique appliquée, Université Paul Sabatier, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse, Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'hexadiynols*



Note (*) de M. **Dominique Plouin**, M[lle] **Suzanne Jacquet** et M. **René Glénat**, présentée par M. Georges Champetier.

On sait que l'addition d'organométalliques acétyléniques ou alléniques sur des composés carbonylés α-acétyléniques peut conduire normalement aux alcools diacétyléniques.

Ainsi, les dérivés métalliques du bromure de propargyle se condensent aisément sur les aldéhydes α-acétyléniques [(1), (2)] et sur les cétones α-acétyléniques vraies (3).

De même, les magnésiens (R—C≡C—MgX) dérivant d'alcynes vrais conduisent aux alcools tertiaires attendus quand ils sont condensés avec des cétones R'—CO—C≡C—R (4). Notons encore que ces mêmes magnésiens, en présence d'un aldéhyde $R'-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$ en excès, fournissent, outre l'alcool secondaire acétylénique attendu, des quantités appréciables de cétone R'—CO—C≡C—R par action secondaire de l'alcoolate magnésien sur l'aldéhyde (5).

Au cours de travaux antérieurs nous avons montré que l'addition des dérivés organométalliques (Mg ou Al) du bromure de propargyle sur les cétones R—CO—C≡CH conduit, dans les conditions opératoires habituelles, uniquement aux alcools α, β'-diacétyléniques vrais sans formation d'isomères α-acétylénique α'-allénique, ni addition anormale en 1-4 sur la cétone de départ. Ces conclusions sont à rapprocher des observations effectuées par M. Gaudemar à propos de la synthèse des alcools $R-C\equiv C-CHOH-CH_2-C\equiv CH$ (1).

Consécutivement aux travaux que nous venons de rappeler nous avons effectué l'addition du magnésien du propyne sur les cétones R—CO—C≡CH dont nous nous proposons de résumer les résultats dans ce qui suit :

Mettant en œuvre le procédé usuel de condensation magnésienne nous avons obtenu à partir des cétones R—CO—C≡CH et de $CH_3-C\equiv C-Mg-Br$ une série d'alcools $R-C(OH)\begin{smallmatrix}\nearrow C\equiv CH\\ \searrow C\equiv C-CH_3\end{smallmatrix}$ non encore décrits à notre connais-

sance. Ces alcools figurent avec leurs constantes ainsi que les résultats d'analyse dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I.

Alcools R—C(OH)(C≡CH)(C≡C—CH_3)

R.	É (°C/mmHg).	n_D^{20}.	Rdt (%).	Trouvé %. C.	Trouvé %. H.	Calculé %. C.	Calculé %. H.
CH_3.......	60/7	1,4695	65	77,43	7,44	77,79	7,40
C_2H_5......	56/3	1,4710	32	77,93	8,43	78,68	8,19
iso-C_3H_7...	64/5	1,4702	50	79,24	8,76	79,41	8,88
C_6H_5......	120/3	1,5545	15	84,89	6,15	84,75	5,88

Pour ces alcools, nous avons étudié leurs caractéristiques RMN et infrarouge (tableau II). Les spectres RMN ont été enregistrés sur « Perkin-Elmer R 10 » à 60 Mc, les échantillons étant dissous dans CCl_4 avec le tétraméthylsylane comme référence interne, permettant de préciser les déplacements chimiques du proton acétylénique (*a*) et des protons du méthyle lié à l'enchaînement acétylénique (*b*).

Quant aux spectres infrarouges, enregistrés à partir de films liquides sur un spectrographe « Perkin-Elmer 521 », ils montrent les bandes principales correspondant à la structure de ces alcools.

TABLEAU II.

Caractéristiques RMN et *infrarouge des alcools* R—C(OH)(C≡CH(*a*))(C≡C—CH_3(*b*))

R.	$\delta_a 10^{-6}$.	$\delta_b 10^{-6}$.	ν(OH) (cm⁻¹).	ν(≡CH) (cm⁻¹).	ν(C≡C) (cm⁻¹).	ν(C≡C—(H)) (cm⁻¹).	ν(C—C≡) (cm⁻¹).	δ(≡CH) (cm⁻¹).
CH_3......	2,45	1,85	3 500 (e) 3 390 (F)	3 279 (TF) –	2 250 (m) 2 220 (f)	2 110 (f) 2 045 (tf)	930 (F) –	655 (TF) –
C_2H_5.....	2,48	1,9	3 510 (e) 3 400 (F)	3 281 (TF) –	2 269 (m) 2 229 (m)	2 110 (f) 2 045 (tf)	948 (F) –	652 (TF) –
iso-C_3H_7...	2,41	1,85	3 520 (e) 3 425 (F)	3 285 (TF) –	2 270 (f) 2 236 (m)	2 112 (f) 2 041 (tf)	955 (F) –	651 (TF) –
C_6H_5.....	2,6	1,91	3 520 (F) 3 400 (F)	3 278 (TF) –	2 234 (m) –	2 115 (f) –	961 (F) –	650 (TF) –

Les sigles habituels désignent l'intensité des bandes d'absorption : e (épaulement), tf (très faible), f (faible), m (moyenne), F (forte), TF (très forte).

L'examen du tableau II conduit à deux observations dans le domaine infrarouge. En premier lieu, un dédoublement des bandes ν(C≡C) et

$\nu(C{\equiv}C{-}(H))$, particularité déjà signalée pour des composés acétyléniques vrais ([6]), ou disubstitués :

— les alcools $R{-}C{\equiv}C{-}CHOH{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$ ([4]);

— les cétones $R{-}CO{-}C{\equiv}C{-}R'$ (R ou R′ aromatique) ([7]).

En second lieu, l'assignation proposée à la vibration $\nu(C{-}C{\equiv})$ ([6]) car dans la zone 900-960 cm^{-1} il n'apparaît qu'une bande, alors que pour les alcools $\underset{R'}{\overset{R}{}}\!\!>\!\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$ ([8]), la présence de plusieurs bandes ne nous avait pas permis de le faire.

En conclusion, les cétones α acétyléniques vraies se condensent normalement sur le magnésien du propyne, sans réactions secondaires, pour conduire aux alcools α, α′-diacétyléniques cherchés dont nous nous proposons d'examiner la réactivité en milieu acide, dans le cadre des travaux entrepris au laboratoire dans ce domaine.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

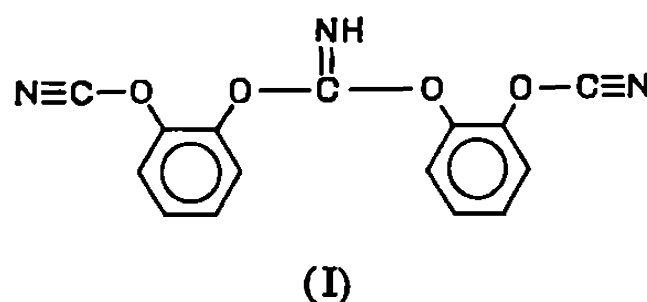
([1]) M. Gaudemar et S. Travers, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 139.
([2]) F. Sondheimer, Y. Amiel et Y. Gaoni, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1771.
([3]) D. Plouin, S. Jacquet et R. Glénat, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 190.
([4]) I. A. Favorskaya, A. A. Nikitina et E. C. Rymyantseva, *Zh. Org. Khim.*, 3, 1967, p. 1402.
([5]) I. A. Favorskaya et M. M. Plekhoktina, *Zh. Org. Khim.*, 3, 1967, p. 1962.
([6]) R. A. Nyquist et W. J. Potts, *Spectrochem. Acia*, 16, 1960, p. 419.
([7]) M. Fontaine, J. Chauvelier et P. Barchewitz, *Bull. Soc. chim.Fr*, 1962, p. 2145.
([8]) D. Plouin et R. Glénat, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 646.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Grenoble, Domaine Universitaire, 38-Saint-Martin d'Hères, Isère.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du bromure de cyanogène sur quelques orthodiphénols*. Note (*) de MM. **Mir Hedayatullah**, **Alain Binick** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Georges Champetier.

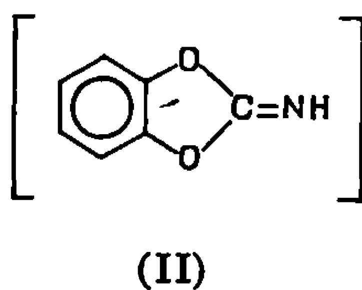
L'action du bromure de cyanogène sur la tétrachloro- et la tétrabromopyrocatéchine, en présence de triéthylamine, conduit à des composés qui sont les premiers représentants de la classe des esters iminocarboniques internes d'arylène.

L'un d'entre nous ([1]) a signalé que l'action du bromure de cyanogène sur le dihydroxy-1.2 benzène, en milieu acétonique, vers 0° et en présence de triéthylamine, conduit à la formation d'un mélange de produits duquel il a pu isoler l'iminocarbonate d'orthocyanatophényle (I).



(I)

Il a noté que, dans ces condition opératoires, il ne lui a pas été possible de saisir l'iminocarbonate interne d'orthophénylène (II).

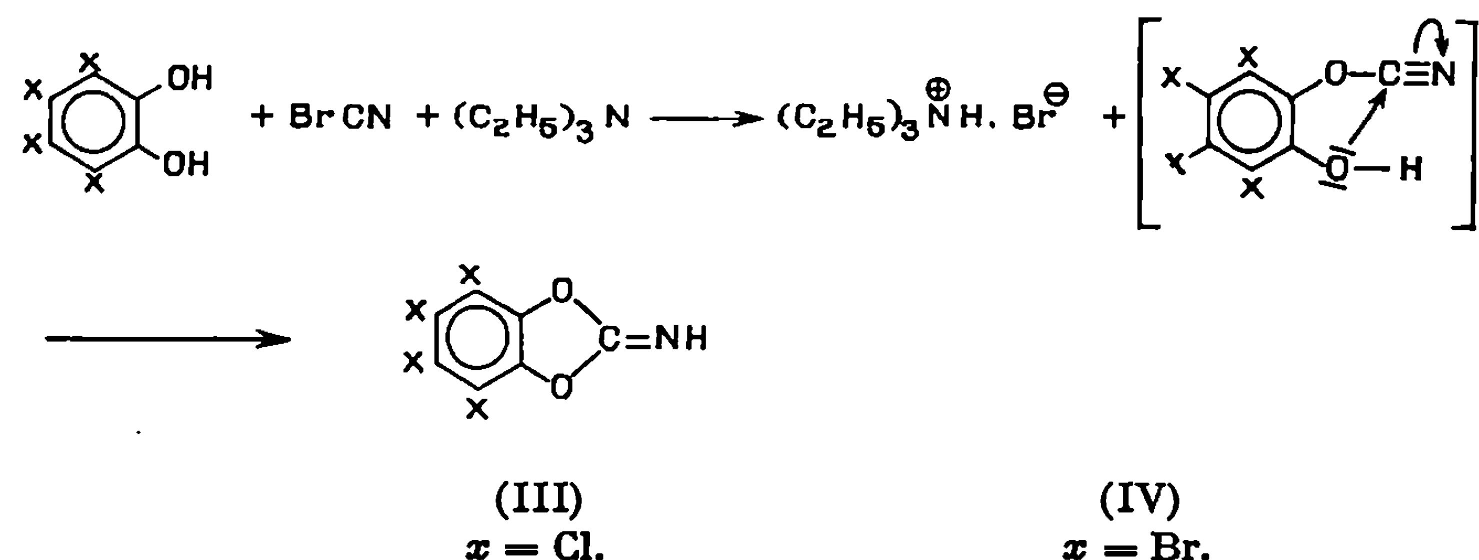


(II)

A la suite de nos précédentes études sur la réactivité de mono- et polyphénols vis-à-vis des halogénures de cyanogène ([2]), nous avons examiné l'action du bromure de cyanogène sur les orthodiphénols polysubstitués, en présence de triéthylamine, et observé tout d'abord qu'en mettant en contact progressivement une mole de triéthylamine avec des mélanges équimoléculaires de tétrahalogénopyrocatéchines et de bromure de cyanogène, en milieu acétonique aux environs de 0°, on obtient les esters iminocarboniques internes correspondants. Il s'agit là des premiers représentants de la classe des iminocarbonates internes d'arylène, monomères.

Le mécanisme réactionnel comporte fort probablement l'apparition dans une première phase, d'une fonction cyanate dont le pouvoir électrophile est fortement accru par la présence de quatre atomes d'halogène sur

le noyau, et dans une seconde phase, une attaque nucléophile de cette fonction par le groupe hydroxy situé en ortho, avec cyclisation intramoléculaire :



(III) x = Cl. (IV) x = Br.

Signalons qu'en utilisant deux moles de triéthylamine et deux moles de bromure de cyanogène pour une mole de tétrahalogénopyrocatéchine, on note aussi la formation d'iminocarbonates internes et non d'orthodicyanates.

Mode opératoire. — On dissout 20 mmol de tétrahalogéno-3.4.5.6 dihydroxy-1.2 benzène et 20 mmol de bromure de cyanogène dans 30 cm³ d'acétone. A cette solution maintenue à 0°, on ajoute goutte à goutte et sous agitation, 22 mmol de triéthylamine en solution dans 10 cm³ d'acétone. On poursuit l'agitation à la même température pendant 30 mn après la fin de l'addition. Le précipité de bromhydrate de triéthylamine est essoré et lavé avec 20 cm³ d'acétone. La solution acétonique est soumise à une distillation sous vide et le résidu est recristallisé dans le cyclohexane.

Iminocarbonate de tétrachloro-3.4.5.6 phénylène-1.2 (III) : F 135°(déc.); Rdt 90 %.

Analyse : $C_7HCl_4NO_2$: calculé %, C 30,79; H 0,37; N 5,13; Cl 51,85; trouvé %, C 30,96; H 0,5; N 5,09; Cl 51,95.

Masse moléculaire : calculé : 273; trouvé : 266 (cryoscopie dans le benzène).

Spectre infrarouge (KBr) : ν_{NH} = 3 300 cm^{-1}; $\nu_{C=N}$ = 1 750 et 1 800 cm^{-1}.

Iminocarbonate de tétrabromo-3.4.5.6 phénylène-1.2 (IV) : F 160°(déc.); Rdt 60 %.

Analyse : $C_7HBr_4NO_2$: calculé %, C 18,65; H 0,2; N 3,11; Br 70,90; trouvé %, 18,87; H 0,5; N 3,08; Br 70,09.

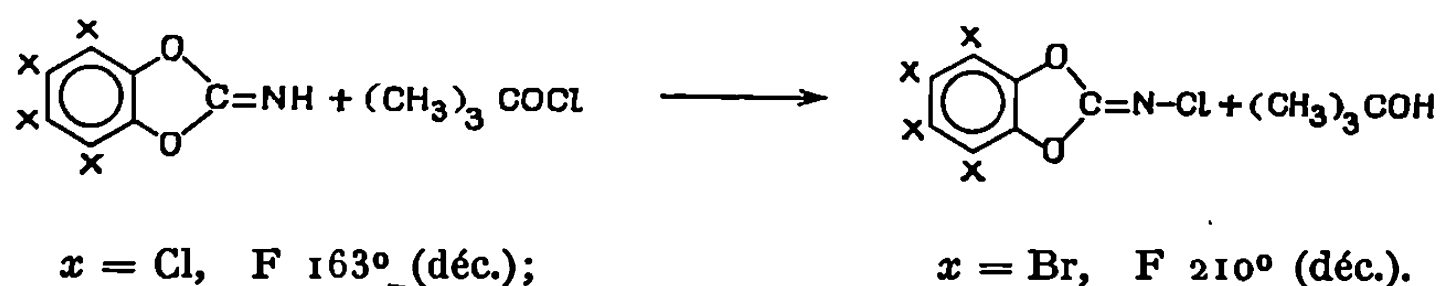
Masse moléculaire : calculé : 450,7; trouvé : 442 (cryoscopie dans le benzène).

Spectre infrarouge (KBr) : ν_{NH} = 3 300 cm^{-1}; $\nu_{C=N}$ = 1 730 et 1 780 cm^{-1}.

L'action de l'acide chlorhydrique dilué sur des solutions acétoniques de ces iminocarbonates internes conduit à la formation des pyrocatéchines

substituées de départ; par chauffage avec des solutions de soude caustique diluée, ils sont scindés aussi avec régénération des orthodiphénols qui dans ce milieu s'oxydent rapidement en tétrahalogénoorthoquinones.

Ces esters iminocarboniques internes traités en milieu de tétrachlorure de carbone par l'hypochlorite de butyle tertiaire vers 0°, donnent naissance à des N-chloroiminocarbonates porteurs d'un atome de chlore actif qui réagit instantanément avec des solutions neutres ou acides d'iodures alcalins avec mise en liberté d'iode et de l'ester iminocarbonique de départ. Ces dérivés N-chlorés se décomposent au bout de quelques jours en donnant les tétrahalogénoorthoquinones correspondantes.



x = Cl, F 163° (déc.); x = Br, F 210° (déc.).

(*) Séance du 23 novembre 1970.

([1]) A. Binick, *Thèse d'Ingénieur C. N. A. M.*, Paris, 1969.
([2]) M. Hedayatullah, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1572.

(*Laboratoire de Chimie tinctoriale,*
C. N. A. M.,
292, *rue Saint-Martin,*
75-*Paris*, 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique et étude physicochimique de quelques dérivés nitrés éthyléniques.* Note (*) de Mlle **Odile Convert**, MM. **Philippe Bassinet**, **Jean Pinson** et **Joseph Armand**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction électrochimique sur mercure en milieu hydroorganique des dérivés nitrés α-éthyléniques simples a été étudiée par plusieurs auteurs ([1]); ils ont montré que la première vague polarographique correspondait au schéma



$$R_1R_2C{=}C(R_3)NO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow R_1R_2CH{-}C({=}NOH)R_3 + H_2O.$$

Nous avons entrepris l'étude de la réduction électrochimique de dérivés nitrés α-éthyléniques substitués en position gem ou α afin de voir l'influence de la nature et de la position des substituants sur le mécanisme de réduction. Les résultats intéressants obtenus d'une part, avec les dérivés gem-halogénés du β-nitrostyrène [([2]), ([4])] et d'autre part, avec les composés du type $R{-}C(NO_2){=}C(NO_2)R$ [([3]), ([4])] nous ont incités à poursuivre cette étude.

A. $C_6H_5C(Cl){=}C(H)NO_2$. — Les polarogrammes et les $E_{1/2}$ sont voisins de ceux du β-nitrostyrène ([1]). On observe en effet une vague de 4 $\mathcal{F}$ (référence $C_6H_5CH{=}CHNO_2$ 4 $\mathcal{F}$) de $E_{1/2}$ variant linéairement entre pH 1 et 7 : $E_{1/2} = 0{,}0\text{-}0{,}08\,\text{pH}$ ($C = 2.10^{-3}$ M; CH_3OH 40 %) ; cette première vague est suivie, entre pH 1 et 3, d'une deuxième de hauteur environ moitié de celle de la première vague.

Des électrolyses ont été effectuées à 20°C à l'aide de solutions 0,05 M ou 0,1 M contenant 80 % de CH_3OH ou CH_3CN, soit en milieu sulfurique 0,6 N, soit en tampon acétique (CH_3COOH 0,5 M-CH_3COO Na 0,5 M) et à un potentiel correspondant au palier de la première vague. A la fin des électrolyses, après passage de 3,2-3,6 $\mathcal{F}$, l'extraction à l'éther fournit une huile qui montre par CPV la présence d'une dizaine de pics. Après séparation par CPV préparative la comparaison des spectres infrarouge et RMN avec ceux d'échantillons authentiques montre que l'huile est constituée à 90 % par un mélange de C_6H_5CHO, $C_6H_5COOCH_3$ (milieu eau-méthanol), $C_6H_5CHOH\text{-}CHO$ (Rdt 10-15 %) et $C_6H_5C(Cl){=}C(Cl)H$ (Rdt 15-20 %).

Les polarogrammes, le nombre de $\mathcal{F}$ obtenus dans les électrolyses et l'obtention d'aldéhyde mandélique sont en accord avec un schéma de réduction analogue à celui de $C_6H_5CH{=}CHNO_2$, puisqu'il est connu que les oximes α-halogénées sont facilement hydrolysées en oximes de cétol (ou aldol) :



$$C_6H_5C(Cl){=}CHNO_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow C_6H_5CH(Cl){-}C({=}NOH)H + H_2O.$$

Nous pensons que C_6H_5CHO et $C_6H_5COOCH_3$ sont des produits de décomposition, soit du produit de départ, soit des intermédiaires de réduction.

Nous suggérons que $C_6H_5C(Cl)=C(Cl)H$ provient d'une réaction chimique secondaire d'un intermédiaire de réduction.

En résumé, comme le montrent clairement les polarogrammes, le remplacement dans $C_6H_5C(H)=CHNO_2$ de l'hydrogène en α par un halogène n'apporte pas de modification alors qu'il n'en était pas de même lorsqu'il s'agissait du remplacement de l'hydrogène en position gem[(2), (4)].

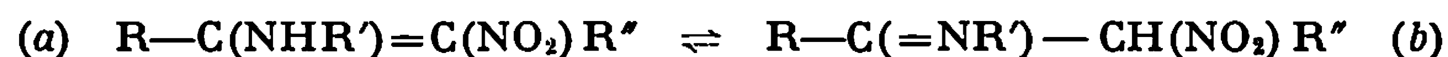
B. $R—C(NHR')=C(NO_2)R''$. — La faible stabilité de la plupart de ces composés en milieu acide a limité l'étude. Un des plus stables, $C_6H_5C(NHC_6H_5)=C(NO_2)H$ 1 présente entre pH 3 et 7 une vague de hauteur comprise entre 4 et 5 $\mathcal{F}$ (référence $C_6H_5CH=CHNO_2$ 4 $\mathcal{F}$). Le remplacement de H par NHC_6H_5 dans le β-nitrostyrène diminue nettement la réductibilité comme le montre le tableau ci-dessous :

Potentiels de demi-vague (CH_3OH 40 %).

pH.....	3.	4.	5.	6.	7.
C_6H_5 $CH=CHNO_2$..............	—0,24₅	—0,31₅	—0,38₅	—0,42₅	—0,49₅
C_6H_5C $(NHC_6H_5)=CHNO_2$........	—0,52	—0,57	—0,63	—0,66	—0,74

Des réductions électrochimiques de 1 et de $C_6H_5C(NH_2)=C(NO_2)H$ 2 à différents pH n'ont pas donné de résultats exploitables : l'extraction à l'éther fournit un goudron formé d'un mélange non séparable par les techniques habituelles.

Un problème intéressant de structure en solution se posait pour ces dérivés qui peuvent exister sous la forme amino (*a*) ou imino (*b*) :



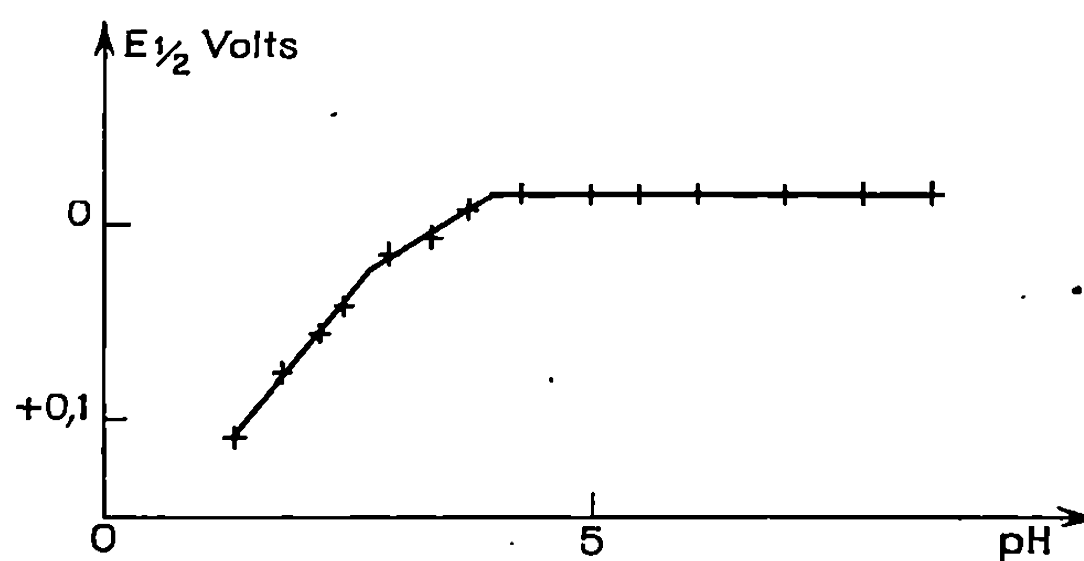
$$(a)\quad R—C(NHR')=C(NO_2)R'' \rightleftharpoons R—C(=NR')—CH(NO_2)R''\quad (b)$$

Selon (5) la présence d'une bande intense en ultraviolet vers 350 nm (C_2H_5OH) serait en faveur de la prédominance de la forme (*a*). Nous avons vérifié que cette bande intense persistait en milieu aqueux et dans le DMSO (par exemple : pour 1 dans C_2H_5OH λ_{max} 350 nm, ε 22 000 ; dans H_2O λ_{max} 357 nm, ε 24 000, dans DMSO λ_{max} 355 nm, ε 20 000) puis nous avons enregistré les spectres RMN dans le DMSO d6 contenant 5 % D_2O.

1 présente uniquement un massif entre 6,5 et $7,5.10^{-6}$; pour 2, on note un massif de 5 protons centré à $7,6.10^{-6}$ ($C_6\mathit{H}_5$) et un singulet de un proton à $6,93.10^{-6}$ attribué à $C\mathit{H}NO_2$: l'absence de signaux entre 4 et 6.10^{-6} montre, aussi bien pour 1 que pour 2, que la forme (*b*) n'est pas détectée. $CH_3C(NH_2)=C(NO_2)CH_3$ 3 présente deux singulets de même nombre de protons à 2,03 et $2,13.10^{-6}$; pour $CH_3C(NHC_6H_5)=C(NO_2)CH_3$ 4 on note un massif de 5 protons centré à $7,5.10^{-6}$ et un signal de 6 protons à $2,20.10^{-6}$: on ne détecte donc pas la forme (*b*) pour 3 et 4 puisque celle-ci se manifesterait entre autres par un quadruplet pour $—C(NO_2)(\mathit{H})CH_3$ entre 4 et 6.10^{-6} et qu'aucun signal n'est présent dans cette région. En conclusion les spectres de RMN démontrent que les quatre composés étudiés prédominent sous la forme amino (*a*) et confirment les hypothèses de (6).

C. Dinitro - 1.4 butadiène $CHNO_2 = CH - CH = CHNO_2$ 5. — *a. Résultats.* — Entre pH 1 et 8 on observe au polarographe une vague de $2\mathcal{F}$ (référence : $C_6H_5CH=CHNO_2$ $4\mathcal{F}$) suivie de plusieurs vagues de hauteur variant avec le pH. La voltamétrie cyclique à balayage linéaire de tension ($+0{,}15$ V $\leftrightarrow$ $-0{,}20$ V) effectuée sur goutte pendante met en évidence un pic anodique de même hauteur que le pic cathodique de $2\mathcal{F}$.

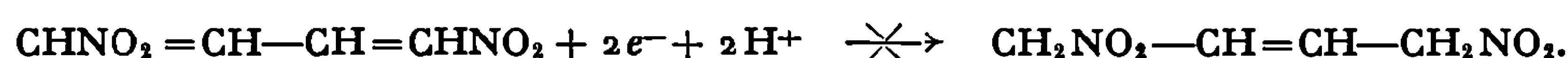
A faible vitesse (exemple : $v = 0{,}05$ V.s^{-1}) $\Delta E_p \neq 30$ mV ; ΔE_p augmente avec la vitesse de balayage, laissant supposer un système quasi réversible. La figure donne les valeurs de $E_{1/2}$ mesurée à faible vitesse.



Potentiels de demi-vague de 5. $v = 0{,}05$ V.s^{-1}, CH_3OH 20 %.

Une électrolyse en solution diluée à potentiel fixé au niveau du premier palier consomme $2\mathcal{F}$ ($c = 2.10^{-3}$ M ; $t = 25$°C ; CH_3OH 20 % ; pH 1,4 ; $E = -0{,}1$ V). Les polarogrammes et les spectres ultraviolets de la solution électrolysée comparés avec ceux d'un échantillon authentique ([6]) montrent que l'on a obtenu 74 % de dinitro-1.4 butène-2 6.

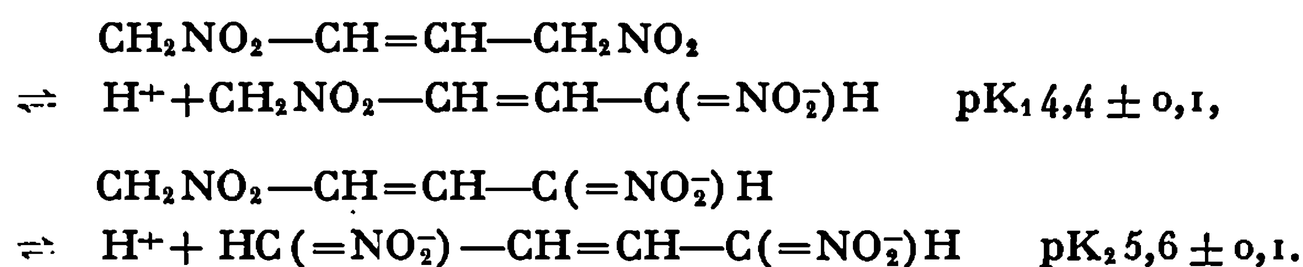
A pH 1-2 la morphologie de la partie du polarogramme de 5 située après la première vague de $2\mathcal{F}$ est différente de celle du polarogramme de 6 ; à ces pH 6 ne donne pas de vague anodique alors que les courbes voltamétriques de 5 font apparaître un pic anodique pour le produit de réduction de 5. Ceci laissait penser que le schéma de réduction le plus simple n'était pas valable :



$$CHNO_2=CH—CH=CHNO_2 + 2e^- + 2H^+ \not\rightleftarrows CH_2NO_2—CH=CH—CH_2NO_2.$$

Pour préciser le mécanisme de réduction, il fallait connaître le comportement de 6 en solution

b. Comportement de 6 *en milieu aqueux.* — 6 est peu stable surtout dans la zone de pH 3-5. La spectrophotométrie ultraviolette a permis de mesurer les pK (25°C, $\mu = 0{,}15$) correspondant aux équilibres :

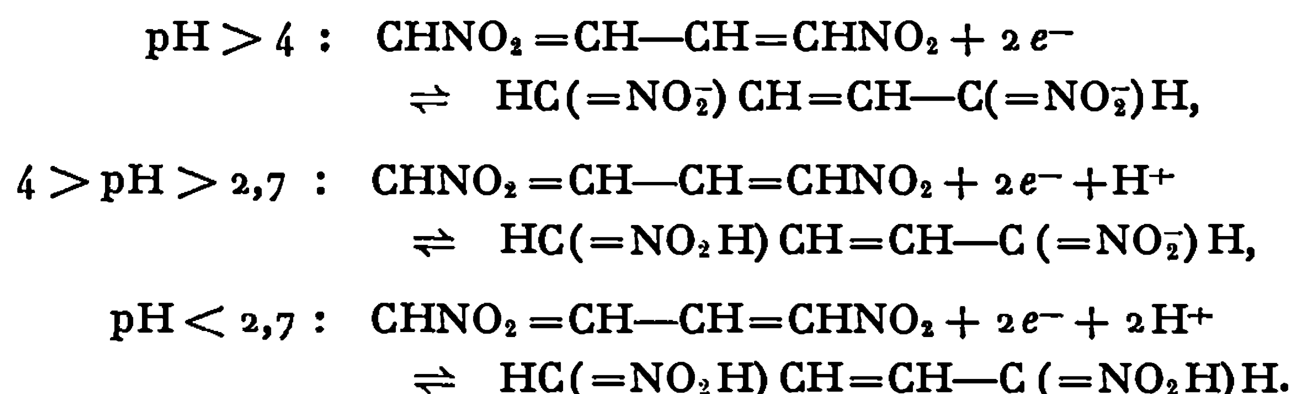


$$CH_2NO_2—CH=CH—CH_2NO_2 \rightleftarrows H^+ + CH_2NO_2—CH=CH—C(=NO_2^-)H \quad pK_1\ 4{,}4 \pm 0{,}1,$$

$$CH_2NO_2—CH=CH—C(=NO_2^-)H \rightleftarrows H^+ + HC(=NO_2^-)—CH=CH—C(=NO_2^-)H \quad pK_2\ 5{,}6 \pm 0{,}1.$$

Les spectres ultraviolets de l'ion mononitronate 7 (λ_{max} 288 nm, ε 14 000) et de l'ion dinitronate 8 (λ_{max} 361 nm, ε 54 000; ep. à 325 et 345 nm) présentent des bandes intenses et de plus en plus déplacées vers les grandes longueurs d'onde par l'augmentation de la résonance. La présence de 6, 7, 8 en solution fournit des polarogrammes complexes. A $pH < 2,6$ présente une vague de 8 $\mathcal{F}$ (réf. nitro-2 propane : 4 $\mathcal{F}$) attribuable à la réduction des deux groupes NO_2 ; à $pH > 4$, on note la présence d'une vague anodique : nous l'attribuons à l'oxydation de 8 en 5 car la voltamétrie cyclique ($-0,20$ V $\leftrightarrow$ $+0,15$ V) effectuée à $pH > 4$ fournit des courbes voltamétriques identiques à celles de 5 compte tenu de la concentration de 8 qui varie avec le pH.

c. Mécanisme de la réduction de 5. — Les résultats obtenus [voltamétrie, courbe $E_{1/2} = f(pH)$, etc.] nous paraissent en accord avec les schémas de réduction :



L'obtention de 74 % de 6 par électrolyse de 5 à pH 1,4 est en accord avec ce mécanisme : en effet, une solution de l'ion dinitronate 8 acidifiée à pH 1,4 et 25° (c. finale $2 . 10^{-3}$ M) donne immédiatement 75 % de 6 dosé par spectrophotométrie ultraviolette et polarographie.

En conclusion, le dinitro-1.4 butadiène se comporte d'une façon particulière tout à fait différente de celle des dérivés nitrés α-éthyléniques simples; nous suggérons une attaque différente du premier électron : alors qu'elle paraît se faire sur le groupe NO_2 pour les nitro-oléfines simples il est plausible de penser qu'ici l'attaque électronique se fait sur un atome de carbone en position 2 fortement électrophile [6].

(*) Séance du 23 novembre 1970.

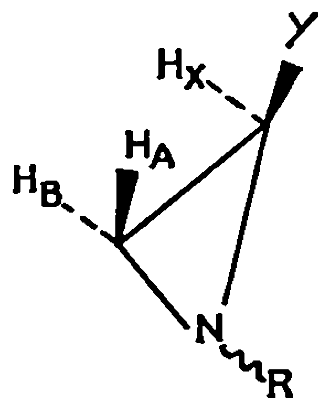
(1) *Progress in physical organic chemistry*, 3, Interscience Publishers, 1965, p. 254.
(2) O. Convert et J. Armand, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1486.
(3) J. Armand et O. Convert, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 842.
(4) J. Armand et O. Convert, *Coll. Czech. Chem. Comm.* (sous presse).
(5) J. Freeman et W. Emmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1712 et réf. citées.
(6) E. S. Lipina, V. V. Perekalin et Ya. S. Bobovitch, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 163, n° 4, 1965, p. 894 et réf. citées.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
Laboratoire de Chimie IV,
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude stéréochimique de quelques aziridines.* Note (*)
de M. **Gilles Bouteville**, Mme **Yvonne Gelas-Mialhe** et M. **Roger Vessière**, présentée par M. Henri Normant.

On étudie par RMN la stéréochimie de diverses N-alkylaziridines et met en évidence, dans certains cas, le phénomène d'inversion de l'atome d'azote.

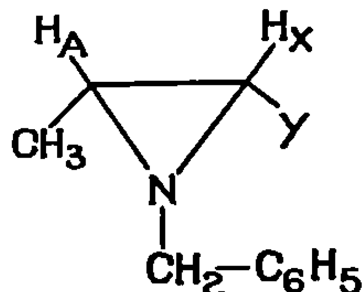
Par action de diverses amines primaires sur des dérivés α-halogéno-acryliques (nitriles, esters ou amides), nous avons préparé les aziridines répondant aux formules suivantes :



1 : Y = CN; 2 : Y = COOCH₃; 3 : Y = CONH₂;
a : R = C₂H₅; *b* : R = isoPr; *c* : R = *t*-Bu; *d* : R = CH₂—C₆H₅.

L'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur le nitrile 1 *d* et les esters 2 *c* et 2 *d* conduit respectivement aux aziridines 4 *d* ($Y = COCH_3$), 5 *c* ($Y = C(CH_3)_2OH$) et 5 *d* ($Y = C(CH_3)_2OH$).

Par ailleurs, l'action de la benzylamine sur les nitrile et ester α-halogénocrotoniques conduit aux aziridines 6 et 7 :



6 : Y = CN; 7 : Y = COOCH₃.

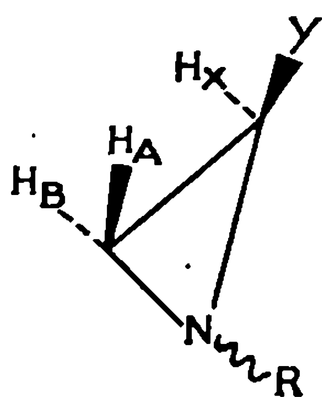
Une étude RMN de ces produits nous a permis de préciser leur stéréochimie. En effet, si la vitesse d'inversion de l'atome d'azote est lente, ces molécules peuvent se présenter sous deux formes diastéréoisomères selon la position *cis* ou *trans* des substituants Y et R. En outre, les aziridines 6 et 7 *cis* ou *trans* pourront se trouver sous une configuration érythro ou thréo définie par rapport aux substituants des carbones 2 et 3.

1. Étude des aziridines non substituées sur le carbone 3. — Le spectre de RMN de ces composés (tableau I), relatif aux protons H_A, H_B et H_X du cycle, se présente sous forme d'un système ABX dont l'analyse est effectuée en fonction des critères suivants :

TABLEAU I.

Spectres de RMN des aziridines 1 à 5.

(Température ambiante, Appareil « Varian » A 60, Référence interne : TMS.)



	H_A (10^{-6}).	H_B (10^{-6}).	H_X (10^{-6}).	J_{AB} (Hz).	J_{AX} (Hz).	J_{BX} (Hz).
1 *a* ([a])	2,13	1,63	1,95	0,8	2,9	6,2
	1,75	2,25	2,10-2,70	0,6	4	6
1 *b* ([a])	2,11	1,65	1,93	1	3	6,3
	Signaux mal résolus entre 2,20 et 1,30		2,45	–	3,1	5,6
1 *c* ([a])	1,95	1,88	2,18	1,1	2,6	5,6
1 *d* ([a])	2,12	1,64	1,90	0,8	2,8	6,4
	1,72	2,10	2,41	0,6	3,4	5,2
2 *a* ([a])	2,04	1,46	1,92	1,7	3,0	6,2
2 *b* ([b])	2,05	1,13	1,84	1,7	3,0	6,1
2 *c* ([a])	1,83	1,75	2,17	1,6	3,0	5,8
2 *d* ([b])	2,12	1,33	2,02	1,6	3,1	6,0
3 *c* ([c])	1,72	1,82	2,21	1,2	2,6	6,6
3 *d* ([c])	1,99	1,70	2,14	1,1	3	6,8
4 *d* ([b])	1,72	1,20	1,97	1	3	6,6
5 *c* ([c])	1,52	1,42	1,72	0,7	3,2	6,1
5 *d* ([c])	1,87	1,25	1,52	0,6	3,5	6,5

([a]) solvant : CCl_4; ([b]) solvant : C_6H_6; ([c]) solvant : $CDCl_3$.

a. L'effet d'anisotropie diamagnétique dû à la liaison N—R est plus important sur les protons syn par rapport à R que sur les protons anti; en conséquence, les premiers résonnent à champ plus fort que les seconds [([1]), ([2]), ([3])].

b. Chez les aziridines les valeurs des constantes de couplage respectent l'ordre suivant : $J_{cis} > J_{trans} > J_{gem}$ ([4]).

Les spectres de RMN des cyano-aziridines 1 *a*, 1 *b* et 1 *d* se présentent sous forme de deux systèmes ABX. Nous sommes donc en présence de deux invertomères; l'analyse des spectres, compte tenu des critères précédents, montre que la forme *trans* est dans tous les cas prépondérante. Les aziridines 1 *c*, 2 *a*, 2 *b*, 2 *c*, 2 *d*, 3 *d*, 4 *d*, 5 *c* et 5 *d* sont, par contre, sous la seule forme *trans*. Le spectre de RMN de l'amide 3 *c* est analogue à celui d'une molécule de configuration *cis* : le proton H_B, situé en posi-

tion *trans* par rapport à la fonction Y, est déplacé vers les champs faibles par rapport au proton H_A. Une forme *cis* doit cependant être exclue en raison de l'encombrement du substituant ter-butyle. Un tel effet de déblindage du proton syn par le groupement ter-butyle a déjà été noté par Brois [3].

Pour les produits 2 *d* et 4 *d*, les spectres de RMN réalisés à chaud nous montrent que la température de coalescence est supérieure à 120°, ce qui indique une très haute barrière d'inversion pour l'atome d'azote.

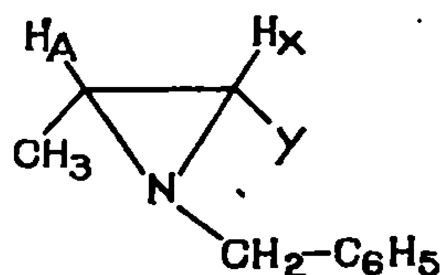
Dans le cas de la benzyl-1 cyano-2 aziridine 1 *d*, les formes *cis* et *trans* coexistent à température ambiante dans le rapport *trans/cis* = 70/30. Ce rapport ne varie pas si on abaisse la température jusqu'à — 61°. A 120°, le spectre des protons du cycle apparaît très nettement sous forme d'un seul motif ABX ($\delta_{H_B} = 1,77.10^{-6}$; $\delta_{H_A} = 1,95.10^{-6}$; $\delta_{H_X} = 2,08.10^{-6}$; $J_{AX} = 3,5$ Hz; $J_{BX} = 6,5$ Hz); le signal attribué au groupement CH_2 benzylique qui, à température ambiante, apparaît sous forme d'un spectre AB pour chaque invertomère, se présente à 120° sous forme d'un singulet; l'inversion de l'atome d'azote est donc très rapide à cette température. La température de coalescence T_c est voisine de 75°.

2. Étude des méthyl-3 aziridines 6 et 7. — Les quatre isomères peuvent être différenciés en RMN si l'on tient compte des critères suivants :

a. La constante de couplage $J_{H_A-H_B}$ est supérieure pour le dérivé érythro par rapport au dérivé thréo [4].

Tableau II.

Spectres de RMN des aziridines 6 *et* 7.



	Solvant.	H_A (10^{-6}).	H_X (10^{-6}).	CH_3 (10^{-6}).	CH_2 (10^{-6}).	J_{AX} (Hz).
6 *a* ([a])..........	CCl_4	1,50-2,05	1,95	1,24	3,35	5,2
	C_6H_6	1,15-1,65	1,53	1,08	3,05	–
6 *b* ([a])..........	CCl_4	1,50-2,05	2,11	1,08	3,62	2,8
	C_6H_6	1,15-1,65	1,75	0,75	3,54	–
7 *a* ([b])..........	CH_2Cl_2	1,60-2,10	2,12	1,18	3,42	6,5
7 *b* ([b])..........	CH_2Cl_2	1,85-2,65	2,43	1,15-1,45	3,97	2,6
7 *c* ([b])..........	CH_2Cl_2	1,85-2,65	2,06	1,15-1,45	3,74	2,8

([a]) température ambiante; ([b]) — 39°C.

b. La raie de résonance obtenue pour les protons des groupes méthyle et méthylène dans le benzène est fortement déplacée vers les champs

forts par rapport à la raie observée dans le tétrachlorure de carbone lorsque ces protons sont en position *trans* par rapport à la fonction activante Y [(5) à (8)].

Les spectres de RMN effectués sur la méthyl-3 cyano-2 benzyl-1 aziridine 6 (tableau II) montrent que deux isomères sont stables à température ambiante. Compte tenu des critères précédents, nous leur attribuons les structures érythro *trans* pour 6 *a* et thréo *cis* pour 6 *b*. La température de coalescence est supérieure à 96°.

A — 39°, la méthyl-3 méthoxycarbonyl-2 benzyl-1 aziridine 7 est formée de trois isomères (tableau II) auxquels nous attribuons les structures érythro *trans* pour 7 *a*, thréo *cis* pour 7 *b* et thréo *trans* pour 7 *c*. Ces deux derniers sont en quantité équivalente. Le conformère érythro *trans* est encore stable à + 96°. La barrière d'inversion est par contre beaucoup moins élevée pour les dérivés thréo, la température de coalescence étant dans ce cas atteinte à 25°. A cette température, la vitesse d'inversion de l'atome d'azote et l'énergie libre d'activation, pour l'isomère thréo, sont les suivantes : $k_c = 25\ s^{-1}$; $\Delta G^{*}_{c} = 15\ kcal.mole^{-1}$.

(*) Séance du 16 novembre 1970.

(1) A. Saito, K. Nukada, T. Kobayashi et K. Morita, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, p. 6605.

(2) S. J. Brois, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 227.

(3) D. R. Boyd, R. Spratt et D. M. Jerine, *J. Chem. Soc.*, C, 1969, p. 2650.

(4) S. L. Manatt, D. D. Ellemann et S. J. Brois, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, p. 2220.

(5) J. Seyden-Penne, T. Strzalko et M. Plat, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4597.

(6) J. Seyden-Penne, T. Strzalko et M. Plat, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3611.

(7) A. E. Pohland, R. C. Badger et N. H. Cromwell, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4369.

(8) T. W. Boykin, A. B. Turner et R. E. Lutz, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 817.

*(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique IV,
Groupe de Recherche
sur la Réactivité des Systèmes
insaturés,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréosélectivité de la cyclisation de l'acide β-benchrotrényl butyrique.* Note (*) de MM. **Gérard Jaouen** et **René Dabard**, présentée par M. Henri Normant.

La cyclisation de l'acide β-benchrotrényl butyrique, par l'acide polyphosphorique, conduit aux deux cétones attendues avec des pourcentages de dérivés *endo* de 35 % et *exo* de 65 %. La structure de ces cétones est établie par RMN. L'étude en série active confirme les configurations avancées en série racémique.

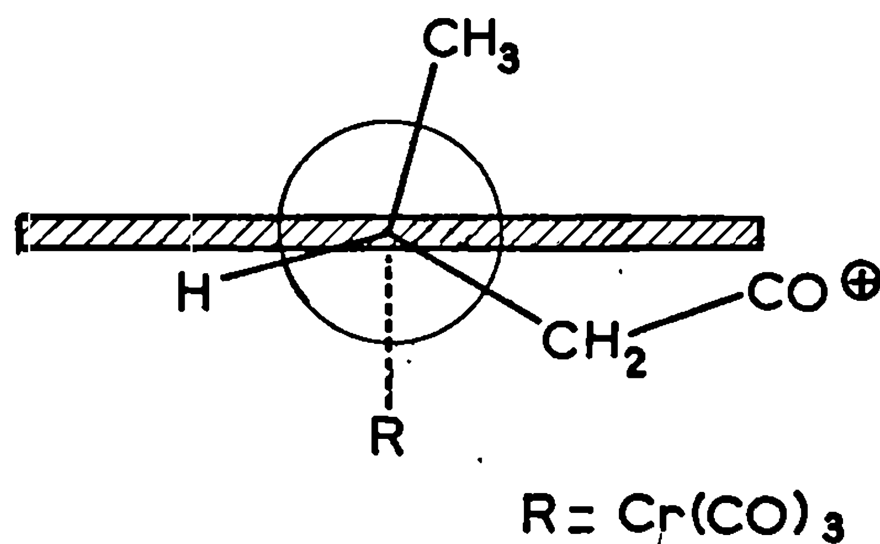
Lors de la cyclisation de l'acide α-méthyl β-benchrotrényl propionique, nous avons signalé ([1]) la possibilité d'équilibration au sein du milieu réactionnel qui rend vaine une analyse de stéréosélectivité. Dans le cas de l'acide β-benchrotrényl butyrique, pour la même réaction diastéréogène, l'équilibration n'a aucune influence sur la stéréosélectivité de la cyclisation. Celle-ci est uniquement liée à l'aptitude de la chaîne latérale à différencier les deux sommets diastéréotopiques du complexe.

Série racémique. — L'acide (I) ($C_{13}H_{12}O_5Cr$), F 117°C [est. méth. ($C_{14}H_{14}O_5Cr$), F 43°C] préparé selon la méthode habituelle ([1]), donne les deux cétones possibles ($C_{13}H_{10}O_4Cr$) (II), F 80°C (65 %) et (III), F 125°C (35 %), sous l'action de l'acide polyphosphorique. Les pourcentages ont été déterminés par des mesures pondérales et de RMN. En effet, nous avons montré par ailleurs ([1]), pour des cétones de ce type, qu'un radical méthyle en *endo* du cycle benchrotrényle se trouve dans la zone de « déblindage » du groupement $Cr(CO)_3$. La différence de déplacement chimique est de l'ordre de $0,1.10^{-6}$. Dans le cas présent on trouve, pour les signaux méthyles dans $CDCl_3$, la valeur de $\tau = 8,62$ pour (II) et $\tau = 8,5$ pour (III).

La réduction de KBH_4 de (II) et (III), est comme toujours dans cette série, remarquablement stéréospécifique. On isole respectivement les deux alcools ($C_{13}H_{12}O_4Cr$) (IV), F 87°C et (V), F 114°C pour lesquels le groupement hydroxyle est en *endo*. La vitesse de réduction est environ 10 fois plus rapide pour (III) que pour (II). Ceci constitue un argument supplémentaire en faveur des structures proposées, à savoir, méthyle *exo* pour (II) et *endo* pour (III), car l'attaque par BH_4^- se fait exclusivement en *exo*.

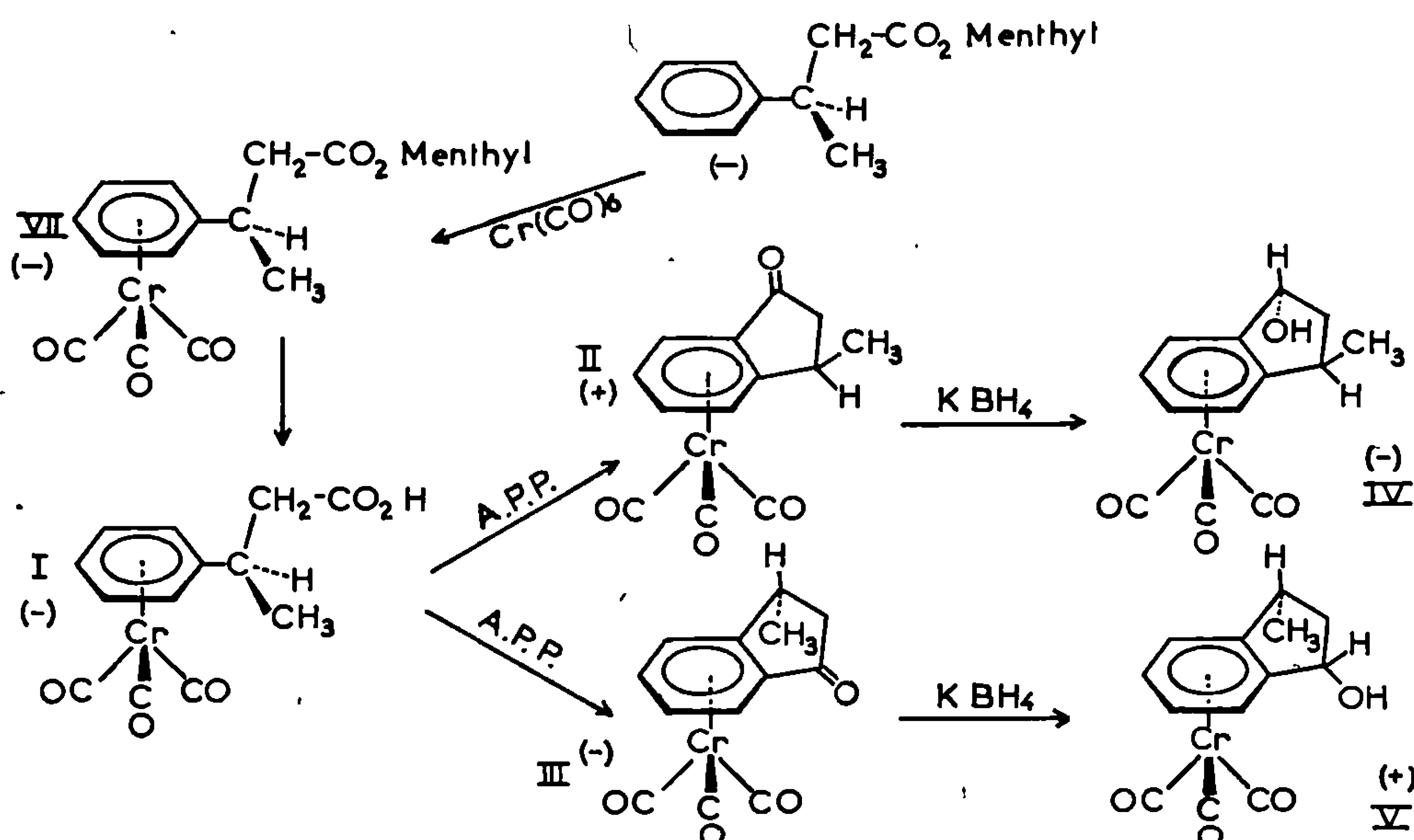
Les remarques précédentes, ajoutées à l'analyse des spectres de l'acide (I) infrarouge, $\nu_{C=O} = 1714\ cm^{-1}$ et RMN, $\tau = 8,66$ (protons

méthyliques, solvant $CDCl_3$) conduisent à penser que le complexe de transition aurait la conformation privilégiée représentée sur le schéma ci-dessous :



Notons que la complexation directe de la méthyle-3 indanone-1 donne également 64 % de (II) et 36 % de (III).

Série active. — L'étude en série active permet de confirmer les conclusions ci-dessus.



La configuration absolue de (I) peut être aisément reliée à celle de l'acide β-phényl butyrique déterminée par Prelog et Scherrer ([2]). Cet acide a été dédoublé selon Rupe ([3]), l'ester menthylique $[\alpha]_D^{25} - 78°,6$, $c = 2,16$ (benzène) soumis à la complexation donne (VII) ($C_{23}H_{30}O_5Cr$), F 83°C, $[\alpha]_D^{25} - 48°,5$, $c = 4,08$ (benzène). Nous avons vérifié que la condensation ne s'accompagne d'aucune racémisation. Par saponification de (VII), puis acidification on obtient l'acide (I) lévogyre ($C_{13}H_{12}O_5Cr$), F 102°C, $[\alpha]_D^{25} - 13°,7$, $c = 1,68$ (benzène), de chiralité R (représentée sur le schéma) ([4]) [est. méth. ($C_{14}H_{14}O_5Cr$), F 61°C, $[\alpha]_D^{25} - 18°,5$, $c = 3,12$ ($CHCl_3$)].

La cyclisation de (I) optiquement pur donne les deux cétones ($C_{13}H_{10}O_4Cr$) (II) (64 %), F 113°C, $[\alpha]_D^{25}+273°$, $c=1,26$ ($CHCl_3$) et (III) (36 %), F 108°C, $[\alpha]_D^{25}-342°$, $c=0,6$ ($CHCl_3$) qui, réduites par KBH_4, conduisent aux alcools *endo* ($C_{13}H_{12}O_4Cr$) (IV), F 79°C, $[\alpha]_D^{25}-3°,1$, $c=5,77$ ($CHCl_3$) et (V), F 95°C, $[\alpha]_D^{25}+9°,1$, $c=1,86$ ($CHCl_3$).

Si la détermination, en série racémique, des positions des groupements méthyle est correcte, les configurations absolues de (IV) et (V), ainsi que celles de (II) et (III), sont connues (*cf.* schéma). En effet, l'existence de (II) et (III) est due à la possibilité de deux enroulements opposés de la chaîne aliphatique lors de la cyclisation.

La méthode d'attribution des configurations absolues par dédoublement partiel de Horeau [5] doit permettre alors de confirmer ou d'infirmer les conclusions précédentes. Pour des configurations telles que celles représentées sur le schéma, on doit obtenir un signe d'acide libéré (+) pour (IV) et (—) pour (V). Ceci implique évidemment qu'un méthyle *endo* en position 3 ne perturbe pas la différence d'encombrement.

Les résultats du dédoublement partiel sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Alcool.	Quantité (mole. 10^{-4}).	Estérifié (%).	Signe et rendement optique [6].	Configuration trouvée et prévue.
(IV)...........	6,4	100	+25	R
(V)...........	4,4	100	—23,5	S

On remarque la faible influence du méthyle sur le rendement optique. Signalons en conclusion qu'il semble possible de décomplexer (IV) et (V) afin de préparer les alcools benzéniques correspondants de configurations connues. La remarquable stéréospécificité des réductions de cétones benchrotréniques cycliques trouverait alors un grand nombre d'applications.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) G. JAOUEN et R. DABARD, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 713.

(2) V. PRELOG et H. SCHERRER, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 2227.

(3) H. RUPE, *Ann.*, 369, 1909, p. 311.

(4) Pour éviter d'inutiles répétitions, le même schéma regroupe les séries racémique et active.

(5) A. HOREAU et H. B. KAGAN, *Tetrahedron*, 1964, p. 431.

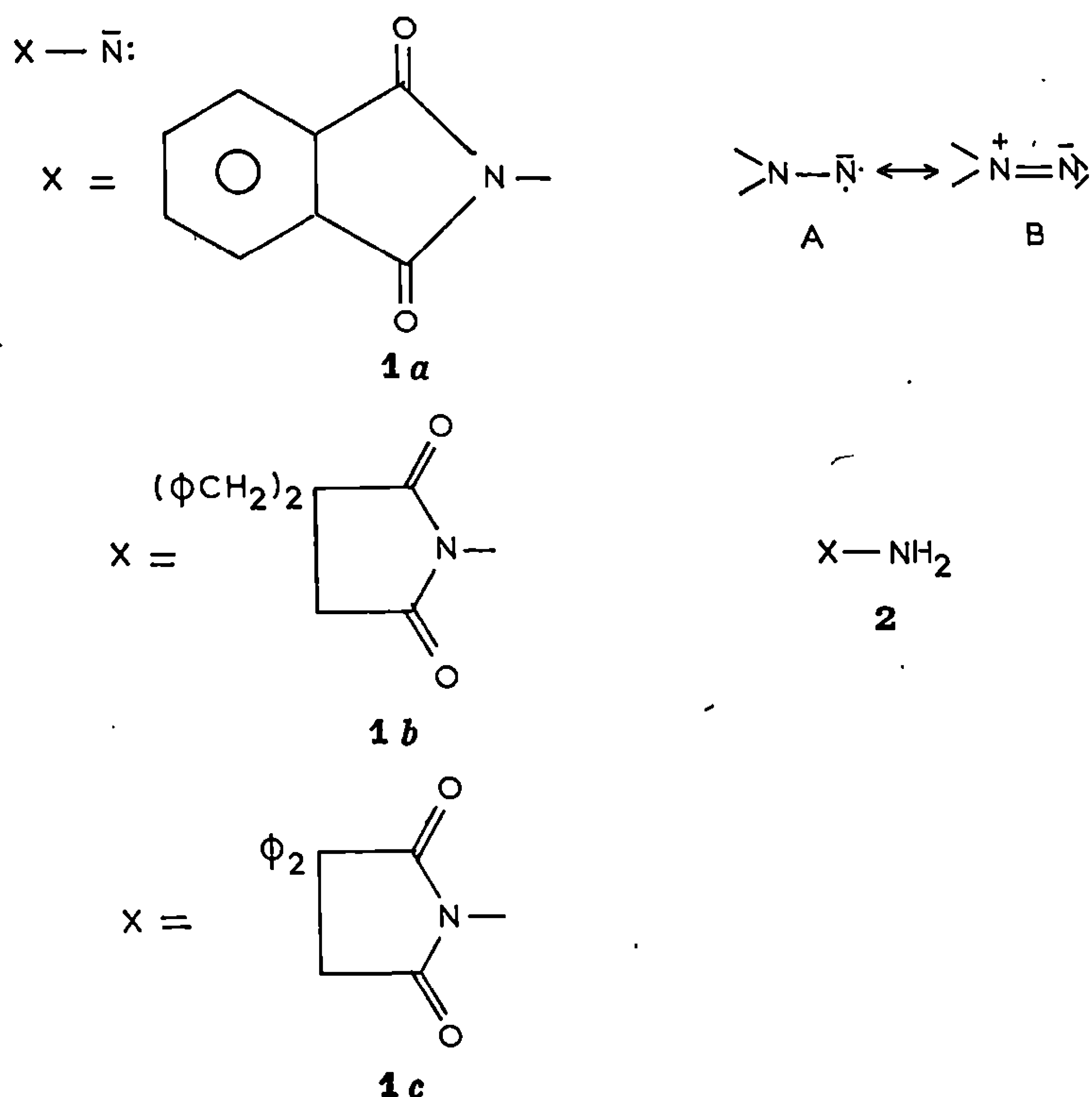
(6) Ces rendements s'entendent évidemment dans l'hypothèse où il n'y a aucune racémisation lors de la cyclisation.

(*Laboratoire de Chimie organique E,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — N-*imidoaziridines par action des* N-*imidonitrènes sur les oléfines électrophiles : thermolyse en oxazoles*. Note (*) de M. **André Foucaud** et Mlle **Madeleine Baudru**, présentée par M. Henri Normant.

L'oxydation, par le tétraacétate de plomb, des N-aminosuccinimides et du N-aminophtalimide en présence d'oléfines gem-disubstituées par deux groupements électroattracteurs conduit aux N-imidoaziridines correspondantes. La thermolyse de ces composés conduit à des oxazoles. Un ylure d'azométhine est un intermédiaire probable dans cette décomposition.

Les nitrènes 1 qui dérivent des N-amino-imides 2 par oxydation par le tétraacétate de plomb, présentent des propriétés nucléophiles, probablement parce qu'ils sont dans un état singulet. Ces nitrènes peuvent être représentés par les formules limites A et B. La structure B, dont le poids dépend de X, explique ces propriétés [(1) à (4)].



Avec les oléfines électrophiles 3, où Z et Y sont des groupements électro-attracteurs, les nitrènes 1 donnent, à froid, dans CH_2Cl_2, une réaction de cycloaddition qui conduit aux aziridines 4 à 8.

Elles sont accompagnées d'une petite quantité d'imide XH et, dans certains cas, de tétrazène X—N=N—X.

Les aziridines sont aisément caractérisées, en RMN, par le signal du proton fixé sur le cycle à trois chaînons, qui est très différent du signal du proton oléfinique de 3 (tableau).

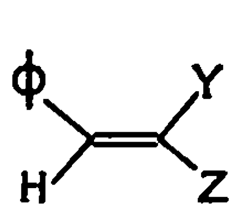
TABLEAU.

Spectres RMN des aziridines ($CDCl_3 + CF_3CO_2H$).

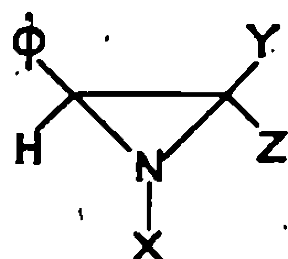
Aziridines...	4a.	4b.	5a.	5b.	5c.	6a.	6b.	6c.	7a.	8a.
F (°C).....	175	135	137	(*)	(*)	165	146	134	140	147
δ (CH).....	5,10	5,01	4,79	4,69	4,51	4,94	4,79	4,58	4,77	4,73
Rdt %...	–	–	26	(*)	(*)	60	55	67	40	55

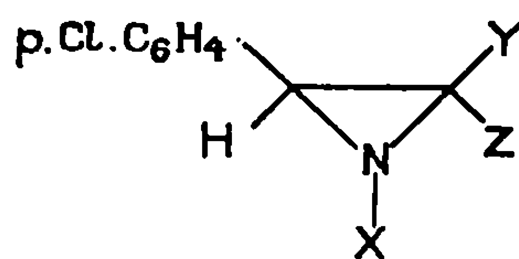
(*) Composés non purifiés.

Chaque oléfine pure donne une seule aziridine, ce qui est en accord avec la haute stéréospécificité de la réaction déjà constatée lors de l'addition du nitrène 1*a* sur les *cis* et *trans*-butènes ([3]).



3



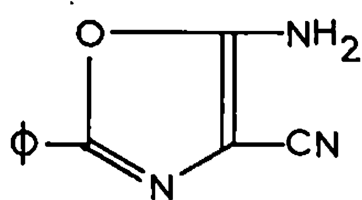


4, Y = CN, Z = $CONH_2$,
5, Y = Z = CO_2Et,
6, Y = CN, Z = CO_2Me,

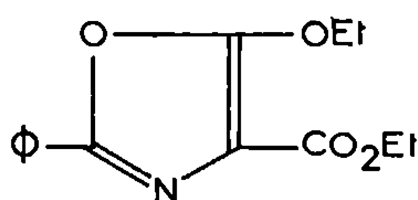
7, Y = COME, Z = CO_2Me,
8, Y = CO_2Me, Z = COMe.

La stabilité des aziridines dépend de la nature de X, Y et Z. Elles se cyclisent plus ou moins facilement en donnant un oxazole et l'imide XH.

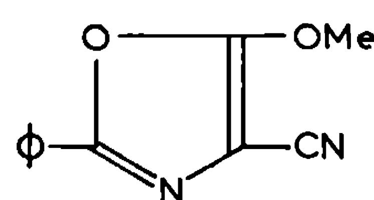
Lorsque Y = CN, Z = $CONH_2$, les aziridines 4*a* et 4*b* donnent rapidement par ébullition dans l'éthanol, l'oxazole 9 (F 242-245°); 4*c* se transforme à la température ambiante spontanément en oxazole 9; 5*a* conduit à 10 (F 73°) par ébullition dans le toluène; 6*a*, *b* ou *c* donnent l'oxazole 11 (F 105-106°) après une courte ébullition dans le benzène.



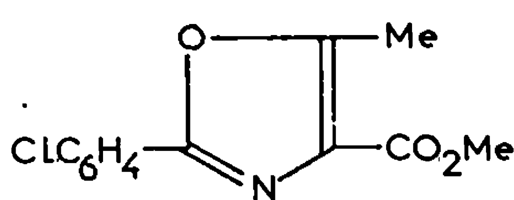
9



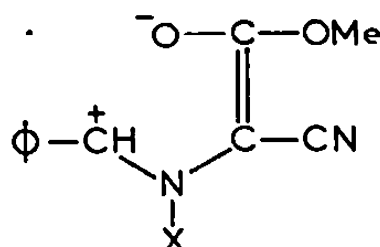
10



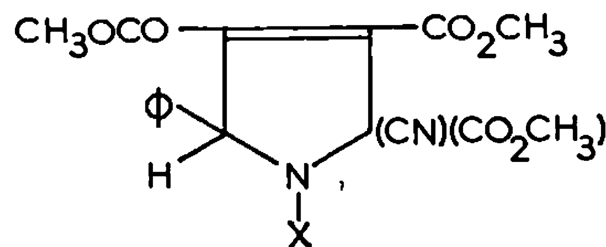
11



12



13



14

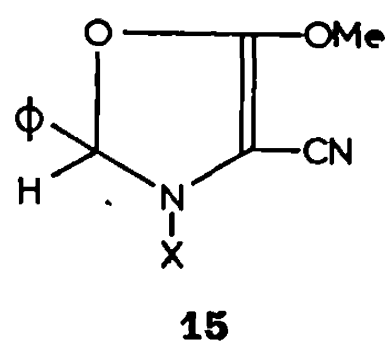
Les aziridines isomères 7 et 8 conduisent au même oxazole 12 (F 102°) ($\nu_{C=O}$ ester = 1718 cm^{-1}).

Nous avons montré que, dans les conditions où nous observons la formation des oxazoles, l'ylure d'azométhine 13*a* prend naissance. Il donne, avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle, une réaction de cycloaddition qui

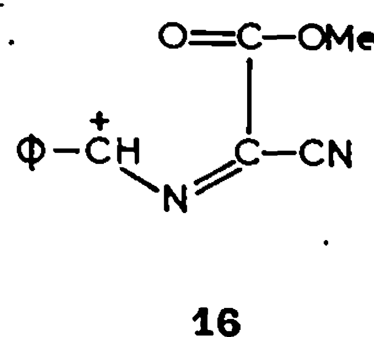
conduit aux Δ_3-pyrrolines 14*a* (25%) dont un diastéréoisomère pur est isolé (F 208°). On isole en outre, dans cette réaction, l'oxazole 11 (65 %).

Comme il a déjà été proposé dans le cas d'aroylaziridines [(5), (6), (7)], l'ylure 13 est probablement un intermédiaire dans la thermolyse des aziridines. Le composé 15 qui résulte de la cyclisation de l'ylure est aromatisé par le départ de XH. Les aziridines ne comportant qu'un seul groupement électroattracteur (Z = CN ou CO_2Me, Y = H) ne conduisent pas, dans les conditions précédentes, à des oxazoles. Les aziridines substituées par X = phtalimidyle conduisent plus facilement à un oxazole que celles qui portent un groupe X = succinimidyle.

On ne peut, toutefois, écarter un mécanisme qui comporte une ouverture disrotatoire de l'aziridine, avec départ concerté de l'anion X^- et cyclisation du cation 16, intermédiaire en oxazole. Un tel processus d'ouverture a été invoqué pour expliquer la solvolyse des chloro-1 aziridines (8).



15



16

Les spectres infrarouge et de RMN ainsi que les analyses sont en accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 23 novembre 1970.

(1) R. S. ATKINSON et C. W. REES, *Chem. Comm.*, 1967, p. 1230.
(2) D. J. ANDERSON, T. L. GILCHRIST, D. C. HORWELL et C. W. REES, *Chem. Comm.*, 1969, p. 146 et *J. Chem. Soc.*, (C), 1970, p. 576.
(3) R. S. ATKINSON et C. W. REES, *J. Chem. Soc.*, 1969, p. 772.
(4) M. BAUDRU et A. FOUCAUD, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 104.
(5) A. PADWA et W. EISENHARDT, *Chem. Comm.*, 1968, p. 380.
(6) H. W. HEINE et R. PEAVY, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3123.
(7) J. W. LOWN, R. K. SMALLEY et G. DALLAS, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1543.
(8) P. G. GASSMAN, D. K. DYGOS et J. E. TRENT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 2084.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences,
B. P. n° 25 A,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photo-isomérisation des aryl-2 thiazoles.* Note (*)

de MM. **Gaston Vernin, Henri J. M. Dou** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Henri Normant.

Les aryl-2 thiazoles diversement substitués en ortho, méta et para s'isomérisent sous l'action de la lumière ultraviolette en aryl-3 isothiazoles et en aryl-4 thiazoles, avec des rendements de 15 à 40 % suivant la lampe utilisée.

La présence d'iode ou de CBr_4 dans le milieu favorise la formation des aryl-3 isothiazoles aux dépens des aryl-4 thiazoles.

Cette photo-isomérisation s'effectue indépendamment de la présence de groupements alcoyle peu encombrants en -4 et -5 sur le cycle thiazolique et constitue une méthode de synthèse de ces hétérocycles phénylés.

Au cours d'essais de thiazolylation radicalaire de divers substrats aromatiques utilisant comme source de radicaux thiazolyl-2 la photolyse de l'iodo-2 thiazole au sein de ces substrats ([1]), nous avons observé, outre la formation des aryl-2 thiazoles normalement attendus, celle de faibles quantités de produits secondaires que nous avons pu identifier à des aryl-4 thiazoles et aryl-3 isothiazoles résultant probablement du réarrangement photochimique des aryl-2 thiazoles initialement formés.

Une étude systématique de l'action d'un rayonnement ultraviolet (avec des lampes haute pression) sur les aryl-2 thiazoles, nous a confirmé cette hypothèse d'un réarrangement photochimique.

Les récents développements de l'isomérisation photochimique en série hétérocyclique, notamment des aryl-2 thiophènes ([2]) ainsi que la publication de plusieurs mémoires japonais [([3]), ([4])] sur l'isomérisation photochimique des diphénylthiazoles et diphénylisothiazoles nous ont incités à publier nos propres résultats obtenus dans la série des aryl-2 thiazoles.

1. Résultats et discussion. — Nos études quantitatives ont porté sur les phényl-2 thiazoles portant en para les substituants H, Cl, OCH_3, NO_2 et sur les o^-, m^- et p^- tolyl-2 thiazoles ainsi que sur les méthyl-4 et diméthyl-4.5 phényl-2 thiazoles. Toutefois nous avons également observé la formation de photo-isomères de même type, principalement des aryl-3 isothiazoles au cours des réactions de photolyse de l'iodo-2 thiazole au sein des substrats éthyl, isopropyl, *t*-butyl, méthoxy, chloro et bromobenzène. Dans ce cas, nous avons mis en évidence la formation d'aryl-3 isothiazoles o^-, m^- et p^- substitués ($\simeq$15 %) et de petites quantités d'aryl-4 thiazoles correspondants (1 à 2 %). Avec le *t*-butylbenzène, nous n'avons observé que les isomères m^- et p^- substitués correspondants.

Tous les aryl-2 thiazoles étudiés s'isomérisent sous l'action de la lumière ultraviolette en aryl-3 isothiazoles et en aryl-4 thiazoles avec des rendements et des sélectivités variables suivant les conditions expérimentales (lampes, solvants, additifs divers).

Dans des conditions identiques à celles utilisées pour la transposition des aryl-2 thiazoles, le phényl-2 méthyl-4 thiazole et le phényl-2 diméthyl-4.5 thiazole se transposent, le premier en phényl-4 méthyl-2 thiazole et en phényl-3 méthyl-5 isothiazole et le second en diméthyl-2.5 phényl-4 thiazole et en diméthyl-4.5 phényl-3 isothiazole avec des sélectivités comparables à celles obtenues dans le cas du phényl-2 thiazole.

Le mécanisme qui paraît le plus raisonnable [(5), (6)] pour expliquer cette photo-isomérisation est un réarrangement des liaisons de valence avec formation d'intermédiaires bicycliques (3) qui se réarrangent ensuite pour donner les composés attendus. Il semble que, seuls les intermédiaires présentant une conjugaison entre le groupement aryle et la double liaison du cycle conduisent à des produits réarrangés.

Ce mécanisme est cependant différent de celui proposé par Wynberg et coll. (7) pour la transposition irréversible du phényl-2 thiophène en phényl-3 thiophène dans laquelle une simple inversion des atomes de carbone -2 et -3 a été constatée.

Dans la série des arylthiazoles, on constate non seulement une inversion entre les atomes de carbone en -2 et d'azote en -3, mais également des inversions des autres atomes de la molécule, comme cela a été montré lors des réactions de photolyse du phényl-5 thiazole et du phényl-3 isothiazole [(8), (9)].

L'hypothèse du passage par un thioaldéhyde du type trouvé par Ullman et Singh (10) lors de la transposition du diphényl-3.5 iso-oxazole en diphényl-2.5 oxazole semble à écarter, car les produits qui pourraient résulter de la refermeture du cycle seraient différents de ceux que l'on obtient réellement.

Bien que dans l'état actuel de nos connaissances, il ne nous soit pas possible de préciser la nature des états électroniques engagés dans ces transpositions, nous penchons en faveur d'un état singulet excité par analogie avec le cas du phényl-2 thiophène (11).

2. Conditions expérimentales. — 100 mg d'aryl-2 thiazoles dans le benzène (300 cm^3), photolysés 1 h 30 mn à 70°C avec une lampe haute pression « Philips » SP 500 W donnent entre autres produits un mélange d'aryl-3 isothiazoles (5,5 % $\pm$ 1) et d'aryl-4 thiazoles (94,5 % $\pm$ 1) avec des rendements de l'ordre de 40 à 50 %.

En présence de traces d'iode les rendements restent sensiblement les mêmes mais les pourcentages en produits transposés sont inversés.

Dans d'autres expériences réalisées avec des lampes de plus faible énergie (HP 125 W, Q-81 ou PQ 150 W), la transposition des aryl-2 thiazoles est totale au bout de 24 h et les rendements ne sont plus que de 15 % par suite de la formation d'une quantité importante de produit insoluble dans le benzène (Rdt $\simeq$ 50 %).

Dans le mélange réactionnel le phényl-3 isothiazole est prépondérant, comme précédemment on augmente encore la sélectivité de la transposition par addition d'iode.

Avec des lampes basse pression type TNN 15 : 32, la transposition des aryl-2 thiazoles est encore beaucoup plus lente.

Ainsi, avec l'*o*-tolyl-2 thiazole, les rendements au bout de 24 h sont de 4,5 % en produits transposés (principalement de l'*o*-tolyl-3 isothiazole et de l'*o*-tolyl-4 thiazole en quantité égale) alors que 19 % du produit de départ n'ont pas réagi. Nous avons en outre mis en évidence dans cette réaction la formation de 2 % de phényl-2 thiazole et de 0,4 % de phényl-3 isothiazole provenant de l'élimination du groupement méthyle du cycle aromatique.

Dans toutes les réactions nous avons, en outre, mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse, la présence de produits plus légers que les produits transposés (3 à 4 %) ou plus lourds (2 à 8 %) ainsi que la formation de biphényle (2,4 %) et d'un photo-isomère de ce dernier (1,6 %).

Les carbures aromatiques et notamment le benzène, utilisés comme solvant de la réaction exercent également une sélectivité en favorisant la transposition des aryl-2 thiazoles en aryl-3 isothiazoles tandis que l'isopentane ou le cyclohexane semblent au contraire favoriser la formation d'aryl-4 thiazoles aux dépens des aryl-3 isothiazoles.

L'addition de tétrabromure de carbone ou de brome dans cette réaction provoque la même sélectivité que l'iode, tandis que l'oxygène ne semble exercer aucun effet sur le rendement de la transposition.

La séparation et l'identification des aryl-3 isothiazoles et des aryl-4 thiazoles ont été réalisées selon les techniques habituelles de l'analyse (CPG, CCM et RMN) [(12), (13)].

Cette étude a été réalisée avec la collaboration technique de Mme G. Vernin.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) G. Vernin, R. Jauffred, H. J. M. Dou et J. Metzger, *J. Chem. Soc.*, 1970 (sous presse, 0-432-1); G. Vernin, *Chromatographie, Synthèse et réactivité*, Dunod-Université, Paris, 1970, p. 140.

(2) R. M. Kellog, I. K. Dik, H. Van Driel et H. Wynberg, *J. Org. Chem*, 35, 8, 1970, p. 2737; *cf.* ces auteurs pour un résumé des isomérisations photochimiques.

(3) M. Kojima et M. Maeda, *Chem. Comm*, 1970, p. 386.

(4) M. Ohashi, A. Iio et T. Yonezawa, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1148.

(5) E. H. Viehe, *Angew. Chem.*, 77, 1965, p. 768.

(6) E. E. Van Tamelen, *Angew. Chem.*, 77, 1965, p. 759.

(7) H. Wynberg, R. M. Kellog, H. Van Driel et G. E. Beekhuis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3501.

(8) G. Vernin, H. J. M. Dou, M. Baule, J. C. Poite et J. Metzger, *Photo-isomérisation des phénylisothiazoles*, Communication présentée à la réunion des sections locales de la Société chimique de France, Lyon, 23 octobre 1970.

(9) H. J. M. Dou, G. Vernin et J. Metzger, *Photo-isomérisation des phénylthiazoles*, Communication présentée à la réunion des sections locales de la Société chimique de France, Toulouse, 27 novembre 1970.

(10) B. Singh et E. F. Ullman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6911 et 88, 1966, p. 1844.

(11) R. M. Kellog et H. Wynberg, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5895.

(12) G. Vernin, J. P. Aune, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4523.

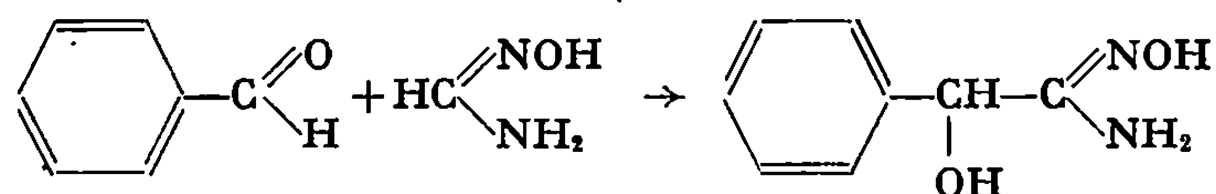
(13) J. C. Poite, G. Vernin, G. Loridan, H. J. M. Dou et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3912.

(Laboratoire de Chimie organique A,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Saint-Jérôme,
traverse de la Barasse,
13-Marseille, 13e
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une erreur de la littérature : la condensation du benzaldéhyde avec la formamidoxime.* Note (*) de MM. **Henry Gozlan** et **Richard Rips**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation du benzaldéhyde avec la formamidoxime pour donner la mandelamidoxime est, depuis 1908, connue sous le nom de réaction de Conduché. Il s'agit en réalité d'une réaction de Tiemann, c'est-à-dire de la condensation de l'α-hydroxybenzylnitrile avec l'hydroxylamine.

En 1908, Conduché ([1]) a signalé que la formamidoxime réagissait sur le benzaldéhyde pour donner la mandelamidoxime, ce qui a été écrit sous la forme suivante :



par les différents auteurs de mises au point sur les amidoximes [([2]), ([3])].

Il était intéressant d'essayer de généraliser cette réaction qui n'était décrite qu'avec le benzaldéhyde et de tenter d'en comprendre le mécanisme. L'intérêt purement théorique d'une telle démarche se doublant dans ce cas de l'accession à une classe de composés pouvant être utilisés en recherche pharmacologique.

Dans un premier temps, nous avons répété la technique décrite et obtenu la mandelamidoxime par addition de benzaldéhyde à ce qui semblait être une solution de formamidoxime formée par action de KCN sur le chlorhydrate d'hydroxylamine. Nous avons ensuite préparé séparément de la formamidoxime pure pour déterminer avec précision le rendement de la réaction et nous avons eu la surprise de constater que, dans les mêmes conditions de solvant et de température que précédemment, elle ne réagit pas sur le benzaldéhyde.

La technique de Nef ([4]) que nous avons employée pour préparer la formamidoxime pure utilise bien les mêmes réactifs que Conduché mais laisse en contact 48 h. La structure du produit obtenu par cette méthode ne fait aucun doute ([5]).

Deux possibilités se présentaient alors :

1° la formamidoxime, réputée peu stable, s'était partiellement décomposée en un produit inhibant la réaction de Conduché;

2° l'espèce réagissante de la réaction de Conduché n'était pas la formamidoxime.

Cette dernière hypothèse pouvait être vérifiée en suivant la formation de formamidoxime au cours du temps et en la comparant à l'obtention de mandelamidoxime par des additions de benzaldéhyde à des temps croissants après le mélange initial.

Le tableau I résume les résultats de cette dernière mesure, on constate que le rendement diminue régulièrement.

TABLEAU I.

Addition de benzaldéhyde faite à...	10 mn	1 h	2 h	4 h	6 h	10 h	16 h	24 h
Rendement correspondant en mandelamidoxime (%)	100	94	90	86	82	65	42	34

Pour mesurer la formation de formamidoxime, ne disposant pas de moyen physiochimique approprié, nous avons choisi d'arrêter la réaction à des temps déterminés par précipitation d'un complexe chloral formamidoxime.

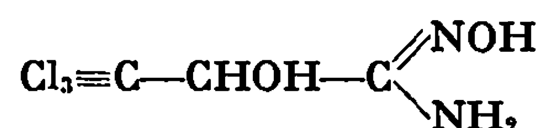
Les produits d'addition chloral-amidoxime sont connus depuis longtemps, cependant celui-ci n'était pas décrit. Il précipite après un abandon de plusieurs jours d'un mélange aqueux de formamidoxime et de chloral, sous forme d'un solide jaunâtre fondant à 132°. Nous avons vérifié que le rendement de sa formation est bien lié linéairement à la quantité de formamidoxime présente.

Nous avons eu la surprise de constater que si l'on ajoute le chloral 10 mn après avoir mélangé le cyanure de potassium et le chlorhydrate d'hydroxylamine il se forme, en moins de 1 h, un précipité abondant et que, plus cette addition est retardée, moins important il est (tableau II).

TABLEAU II.

Temps	10 m	2 h	4 h	8 h	16 h	22 h	25 h	33 h
Rendement (%)	96	84	78	66	54	43,5	42	28

En fait, le composé obtenu dans ces conditions n'est nullement le produit d'addition cherché, il fond à 162° et possède la structure suivante :



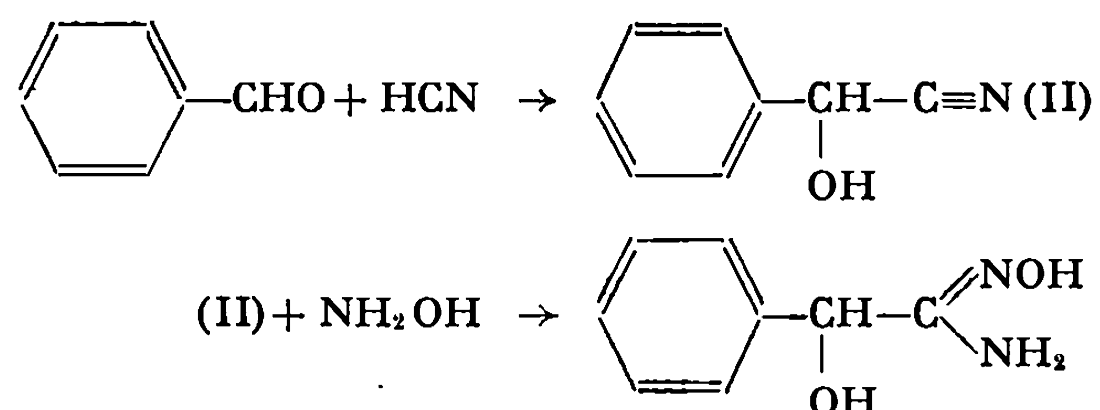
Il a déjà été préparé par une autre voie par Richter [6].

Il était donc établi que ce n'est pas la formamidoxime qui réagit sur le benzaldéhyde dans les conditions de la réaction de Conducté. Il restait à déterminer quel était le schéma réactionnel réel.

Des α-hydroxyamidoximes ont été obtenus par condensation d'α-hydroxynitriles sur l'hydroxylamine par Tiemann [7]. Il était tentant de supposer un processus similaire et effectivement la cyanohydrine (II) réagit bien

comme le benzaldéhyde pour donner la mandelamidoxime et le chloral pour donner (I).

On peut donc substituer au schéma réactionnel admis jusqu'à présent le schéma suivant :



La réaction de Conduché n'est finalement qu'une technique particulière de la réaction de Tiemann, elle présente cependant l'avantage de la simplicité.

Partie expérimentale. — *Produit d'addition formamidoxime-chloral.* — Dans 100 ml d'eau, on mélange mole à mole de la formamidoxime, préparée selon Nef, et de l'hydrate de chloral. La solution est gardée 4 jours à + 5°C. On observe un précipité légèrement jaune à gros grains difficilement broyables; F 131-132°C; C. C. M., R_f 0,44 (AcOEt : 70; EtOH : 30). L'infrarouge montre les bandes de la formamidoxime et du chloral.

β-trichloro α-hydroxypropionamidoxime (I). — On mélange mole à mole NH_2OH, HCl et KCN dans 200 ml d'eau. On ajoute après un délai variable la quantité correspondante d'hydrate de chloral. Après 1 h à + 5°C on constate l'apparition d'un précipité blanc très léger. La précipitation est complète après 4 h; F 162-163°C; C. C. M., R_f 0,72 (AcOEt : 70; EtOH : 30).

(*) Séance du 9 décembre 1970.

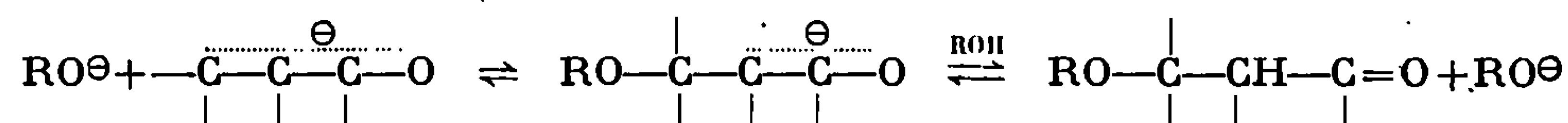
(1) A. Conduché *Ann. Chim.* (Paris), 8, n° 13, 1908, p. 84.
(2) N. P. Buu Hoï et P. Cagniant, *in* V. Grignard, *Traité de Chimie organique*, XV, Masson, Paris, 1948, p. 702.
(3) F. Floy et R. Lenaers, *Chem. Rev.*, 62, 1962, p. 155.
(4) J. Nef, *Ann.*, 280, 1891, p. 294.
(5) J. Barrans, *Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse*, 25, 1961, p. 7.
(6) E. Richter, *Chem. Ber.*, 24, 1891, p. 3676.
(7) F. Tiemann, *Chem. Ber.*, 17, 1884, p. 126.

(*Groupe I.N.S.E.R.M. U* 98,
Institut d'Anesthésiologie,
21, *rue de l'École-de-Médecine,*
75-*Paris*, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation lente d'un ion intermédiaire au cours des additions nucléophiles sur les α-énones.* Note (*) de MM. **Robert Luft**, **Sylvain Delattre** et **José Basso**, présentée par M. Henri Normant.

La décomposition de la méthoxy-4 pentanone-2 en méthanol et penténone-3.2 sous l'action d'ions méthanolate conduit spécifiquement à la *trans* α-énone. Par contre, la réaction inverse de formation de β-alcoxycétone peut-être réalisée indifféremment à partir d'échantillons purs de *cis* α-énone ou de *trans* α-énone. Cette observation implique une réaction par l'intermédiaire d'un ion carbéniate-énolate. Ce résultat, combiné à une étude cinétique effectuée à l'aide de la technique de résonance magnétique protonique, amène à la conclusion que la première étape de la réaction d'addition est celle qui détermine la vitesse globale de transformation.

Depuis les travaux de Lapworth [1] on admet le plus souvent que l'addition nucléophile sur les liaisons éthyléniques conjuguées avec des groupes carbonyle, ester, nitrile, etc. a lieu en deux étapes dont la première déterminerait la vitesse globale de la réaction. Ainsi, au cours de la fixation d'alcools sur les α-énones en présence d'ions alcoolate le schéma réactionnel peut s'écrire :



Toutefois, les données expérimentales publiées à ce jour ne semblent pas avoir permis d'écarter définitivement la possibilité d'une réaction en une seule étape [2].

Les résultats que nous venons d'obtenir en faisant réagir la penténone-3.2, la méthyl-3 penténone-3.2 et la méthyl-4 penténone-3.2 avec des alcools nous permettent de démontrer l'existence de deux étapes pour cette réaction d'addition, la première correspondant à la formation lente d'un ion carbéniate-énolate.

Dans une première série d'essais nous avons entrepris l'étude cinétique, à 25°C, de l'addition de méthanol sur la méthyl-4 penténone-3.2 en présence d'ions méthanolate et nous avons retenu à cet effet la technique d'analyse par résonance magnétique protonique. L'examen de la variation de la surface du pic de l'unique proton vinylique de l'α-énone d'une part, de celle du pic du groupe méthylène de la β-alcoxycétone d'autre part, fait apparaître une même loi de vitesse. Dans les deux analyses, la constante de vitesse $10^3.k/[RO^{\ominus}]$ est égale à $2,1 \pm 0,1$ $l.mole^{-1}.s^{-1}$.

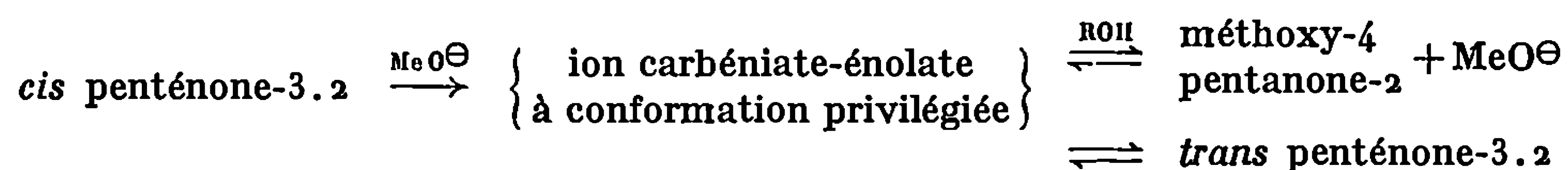
Ce résultat, comparable à celui obtenu par cinétique ultraviolette [3] où nous avons mesuré dans les mêmes conditions

$$10^3.k/[RO^{\ominus}] = 2{,}13 \pm 0{,}05 \text{ l.mole}^{-1}.\text{s}^{-1},$$

est compatible tant avec une réaction équilibrée en une seule étape, qu'avec une réaction équilibrée pour laquelle la première étape de la réaction directe et celle de la réaction inverse sont lentes, donc déterminent la vitesse globale de chacune des deux transformations. En effet, si la première étape était rapide et la seconde lente, on assisterait progressivement à une accumulation dans le milieu d'ions carbéniate-énolate identifiables par résonance magnétique nucléaire [[4], [5], [6]]. En effet, l'environnement électronique du proton de l'atome de carbone 3 de l'ion carbéniate-énolate diffère notablement de celui du proton vinylique du même atome de carbone de l'α-énone et des protons méthyléniques de la β-alcoxycétone. Connaissant la position exacte du signal dans ces deux derniers cas, grâce à des échantillons purs de chacune de ces espèces moléculaires, il nous a été facile de vérifier l'absence, permanente au cours de la cinétique, d'un signal caractéristique de l'ion carbéniate-énolate.

Une seconde série d'essais, menée avec la penténone-3.2, nous a permis d'écarter l'hypothèse d'une réaction en une seule étape. Après avoir vérifié que la même méthoxy-4 pentanone-2 racémique se formait en présence de méthanolate par addition de méthanol indifféremment sur la *cis*-penténone-3.2 ou la *trans* penténone-3.2 nous avons tenté dans chacune des deux expériences de réaliser la réaction de coupure des échantillons de β-alcoxycétone. Dans chaque cas, nous avons abouti à la seule *trans*-penténone-3.2.

L'application du principe de réversibilité microscopique des réactions conduit à admettre par conséquent l'existence d'un intermédiaire carbéniate-énolate présent sous forme d'un isomère de conformation [7] ne pouvant évoluer vers la *cis*-α-énone.



Des essais similaires, effectués avec la méthyl-3 penténone-3.2 nous ont conduit à des observations et conclusions parallèles.

Enfin, pour vérifier qu'il n'existe pas, dans nos essais, de possibilité d'isomérisation directe de la *cis*-penténone-3.2 en *trans* penténone-3.2 sans passage par une alcoxy-4 pentanone-2, nous avons placé séparément un échantillon de chacun des α-énones isomères dans le *t*-butanol contenant des ions *t*-butanolate. On sait [8] que, dans ces conditions, il ne se forme pas de β-alcoxycétone. L'analyse des deux milieux après plusieurs heures

indique que ni la *cis* penténone-3.2, ni la *trans* penténone-3.2, n'ont été isomérisées.

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) A. Lapworth, *J. Chem. Soc.*, 83, 1903, p. 995; 85, 1904, p. 1906 et 89, 1906, p. 945.

(2) P. Chamberlain et G. H. Whitham, *J. Chem. Soc.*, 1969, p. 1131.

(3) S. Delattre, *Thèse de Spécialité*, Nice, 1968.

(4) T. Schaeffer et W. G. Schneider, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 966.

(5) C. Mac Lean, J. H. Van der Waals et E. L. Mackor, *Mol. Phys.*, 1, 1958, p. 247.

(6) G. Fraenkel, R. F. Carter, A. Mac Lachlan et J. H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5846.

(7) Z. Rappoport, C. Degani et S. Patai, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 4513.

(8) J. E. Dubois et R. Luft, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 905.

(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
Parc Valrose, 06-Nice,
Alpes-Maritimes.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photo-isomérisation de γ-pyrannes en α-pyrannes.* Note (*) de M. **Nguyen Kim Cuong**, Mme **Françoise Fournier** et M. **Jean-Jacques Basselier**, présentée par M. Henri Normant.

Le benzyl-4 *p*-tolyl-4 diphényl-2.6 γ-pyranne 1 *b* s'isomérise photochimiquement en le benzyl-2 tolyl-4 diphényl-2.6 α-pyranne 2 *b*. Le mécanisme suggéré est celui d'une transposition sigmatropique d'ordre 1-3.

Des recherches effectuées au laboratoire [1] dans la série des hétérocycles oxygénés nous ont amenés à reprendre l'étude d'une intéressante photoréaction observée par Dimroth [2] qui est l'isomérisation, sous l'action de la lumière ultraviolette, du γ-pyranne 1 *a* en l'α-pyranne 2 *a*. On pouvait, en effet, se demander si cette isomérisation résultait (éq. 1) d'une migration radicalaire ou concertée du reste benzyle, ou bien, à la suite d'autres auteurs [3], si elle procédait (éq. 2) d'une tautomérie de valence faisant intervenir un intermédiaire tel que 3 dont l'ouverture pouvait conduire, soit à l'α-pyranne, soit au γ-pyranne.

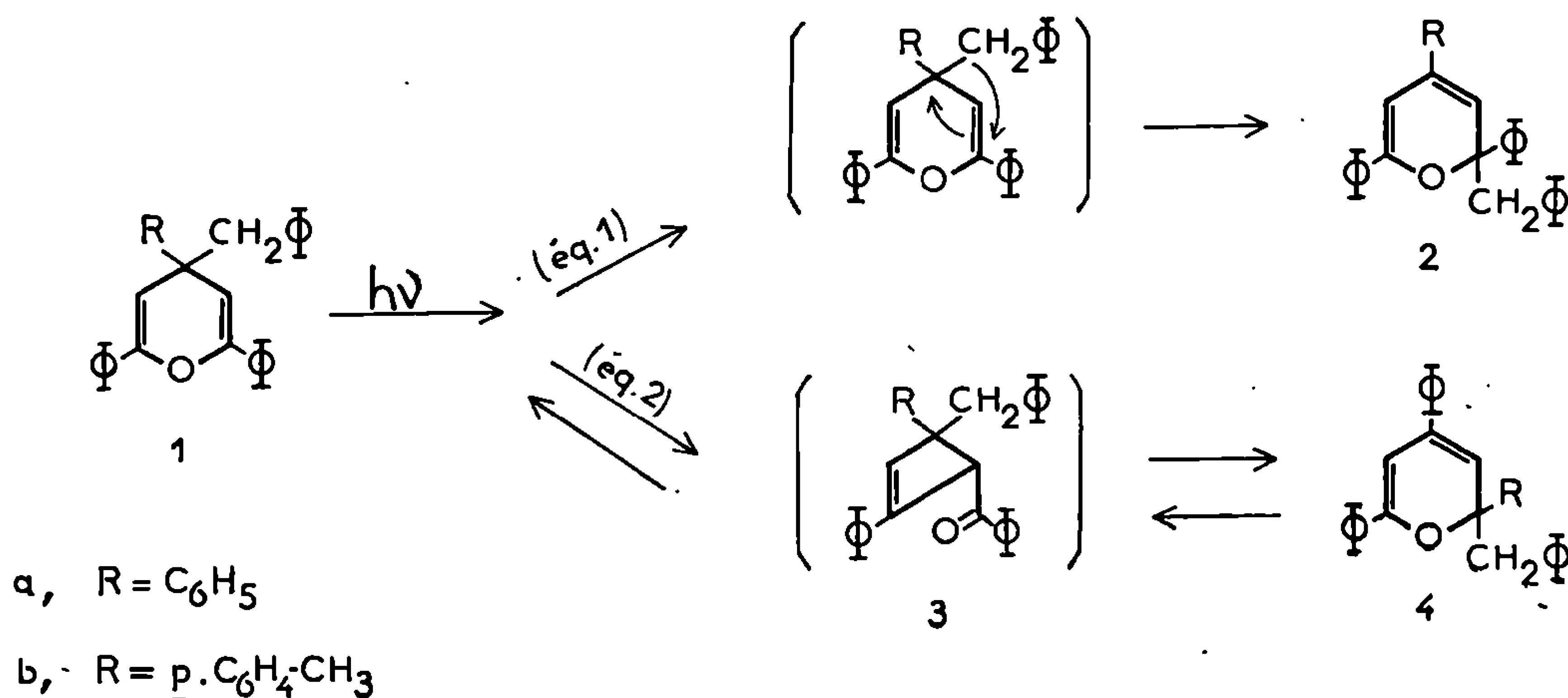


Fig. 1.

Ainsi que le montre le schéma de la figure 1, la distinction entre ces deux hypothèses se ramène à la distinction entre les structures 2 ou 4 dans lesquelles le substituant R et le reste benzyle sont, soit portés par des carbones différents, soit portés par le même carbone. Lorsque le reste R est un phényle, le choix entre les structure 2 *a* et 4 *a*, qui sont alors identiques, aurait nécessité un marquage isotopique. En admettant que le remplacement d'un phényle par un tolyle ne serait pas susceptible de modifier le mécanisme de la réaction, nous avons préféré nous adresser au γ-pyranne tolylé 1 *b* (R=*p* $C_6H_4CH_3$). L'irradiation de ce composé conduit à l'α-pyranne tolylé 2 *b*, ce qui indique que l'hypothèse à retenir est celle (éq. 1) d'une migration du reste benzyle.

Résultats. — Le γ-pyranne tolylé 1*b* ($C_{31}H_{26}O$, F_{inst} 146°C) que nous avons obtenu (64 %) par action du chlorure de benzylmagnésium sur le perchlorate de tolyl-4 diphényl-2.6 pyrylium [4] présente des caractéristiques spectroscopiques [ultraviolet (éther) : λ_{max} = 250 nm, $\log \varepsilon_{max}$ = 4,36; infrarouge (KBr), bandes peu intenses à 1680 et 1640 cm^{-1}] très proches de celles du γ-pyranne phénylé 1*a* [2].

L'irradiation, à l'aide de lampes « Hanau » à vapeur de mercure basse pression, type NK 6/20 (λ = 254 nm) des γ-pyrannes 1 *a* et 1 *b*, en solution dans le cyclohexane et sous azote, conduit respectivement aux α-pyrannes 2*a* [78 % au lieu de 32 % d'après [2]] et 2 *b* (60 %). L'α-pyranne 2 *b* ($C_{31}H_{26}O$, cristaux jaune pâle, F_{inst} 144°C) présente des caractéristiques spectroscopiques très proches de celles de 2 *a* [2] [ultraviolet (éther), λ_{max} nm, ($\log \varepsilon_{max}$) : 338 (3,98), 262 (4,38), 248 (4,34); infrarouge (KBr) : 1640 et 1620 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : CH_3(s) (δ = 2,3), CH_2 benzylique (s) (δ = 3,3), H^3(d) (δ = 5,9), H^5(d) (δ = 6,2) avec J_{3-5} = 1,5 Hz; pour 2 *a* : RMN ($CDCl_3$), CH_2 benzylique (δ = 3,4), H^3(d) (δ = 6), H^5(d) (δ = 6,2) avec J_{3-5} = 1,5 Hz].

Le point de fixation du substituant tolylé dans l'α-pyranne 2 *b* a été déterminé (*fig.* 2) en procédant dans un premier temps à l'addition d'un philodiène (oxygène excité ou anhydride maléïque), puis, dans un deuxième temps, à la dégradation thermique des produits d'addition.

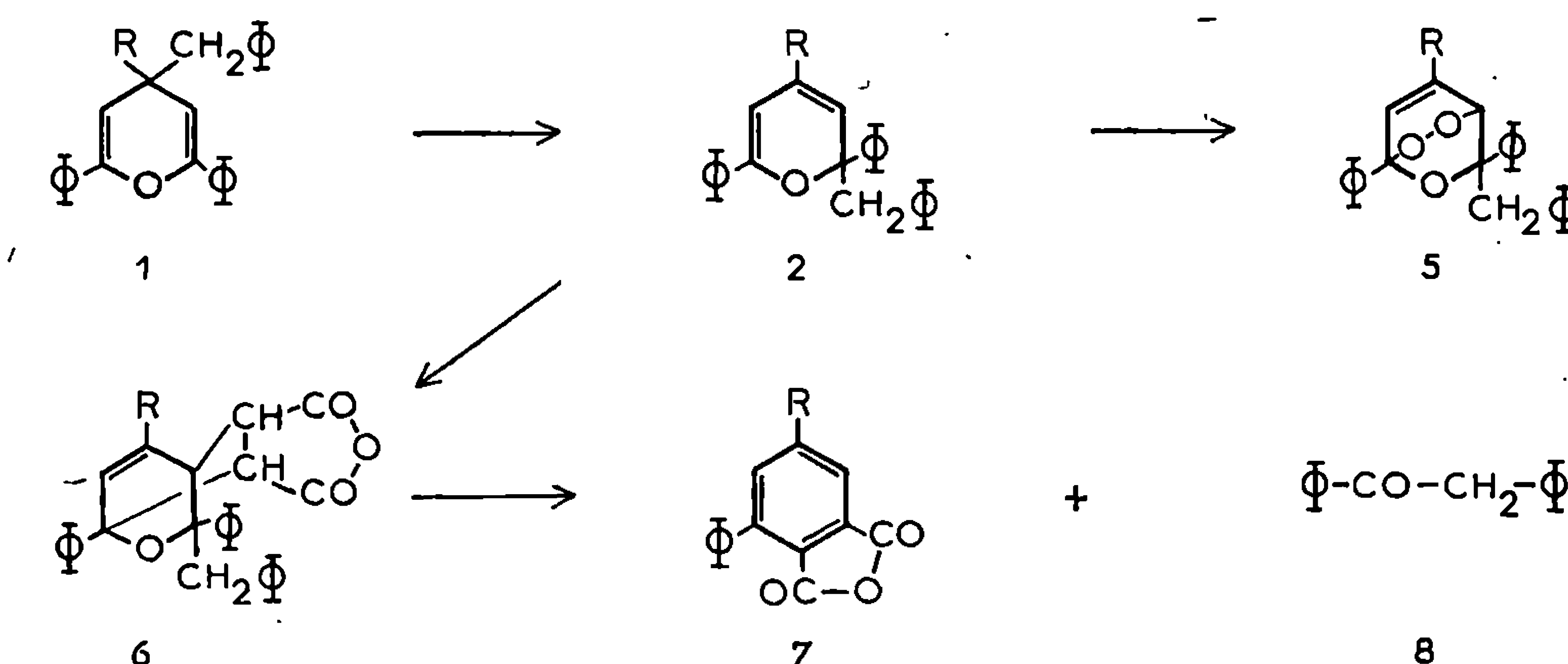


Fig. 2.

Nous avons, pour contrôle, effectué les mêmes réactions sur l'α-pyranne 2 *a* dont la structure était bien établie [2] et nous présenterons parallèlement les résultats obtenus dans les deux cas.

La photooxydation, sensibilisée au bleu de méthylène, des α-pyrannes 2 conduit aux photooxydes 5 (5 *a* : 75 %, $C_{30}H_{24}O_3$, $F_{déc}$ 160°C; 5 *b* : 45 %, $C_{31}H_{26}O_3$, $F_{déc}$ 118°C) dont les caractéristiques spectroscopiques [ultraviolet (éther), λ_{max} (nm), ($\log \varepsilon_{max}$) : 5 *a*, 255 (4,13); 5*b*, 262 (4,1); RMN : 5 *a* ($CDCl_3$) : CH_2 benzylique spectre AB (δ_A = 3,57, δ_B = 3,9, J_{AB} = 13,5 Hz),

H^3(d) ($\delta = 5{,}4$), H^5(d) ($\delta = 6{,}7$), $J_{3-5} = 2$ Hz; 5 *b* (C_6D_6) : CH_3(s) ($\delta = 1{,}8$), CH_2 benzylique spectre AB ($\delta_A = 3{,}35$, $\delta_B = 4{,}02$, $J_{AB} = 6{,}5$ Hz) H^3 (d) ($\delta = 5{,}15$), H^5(d) ($\delta = 6{,}4$), $J_{3-5} = 1{,}5$ Hz] et le pouvoir oxydant (action sur Kl acétique) sont en accord avec la structure proposée. Au chauffage, les photooxydes 5 subissent une intense résinification mais, dans les deux cas, il a été possible d'extraire des mélanges la désoxybenzoïne 8 (45 % dans le cas de 5 *a*, 38 % dans le cas de 5 *b*).

Par addition d'anhydride maléïque les α-pyrannes 2 fournissent les adduits 6 (6 *a* : 87 %, $C_{34}H_{20}O_4$, $F_{déc}$ 260°C; 6 *b* : 90 %, $C_{35}H_{28}O_4$, $F_{déc}$ 268°C), dont le chauffage à 300°C conduit à la déxobenzoïne 8 et respectivement, par aromatisation spontanée, aux anhydrides phtaliques diphénylé 7 *a* (80 %, $C_{20}H_{12}O_3$, F_{inst} 175°C) et phénylé et tolylé 7 *b* (72 %, $C_{21}H_{14}O_3$, F_{inst} 174°C), résultats qui établissent sans ambiguïté que l'α-pyranne 2 *b* est substitué en 4 par le reste tolyle.

Discussion. — L'obtention du tolyl-4 benzyl-2 diphényl-2.6 α-pyranne 2 *b* par photo-isomérisation du γ-pyranne tolylé 1 *b* permet de ne retenir des deux hypothèses présentées dans la figure 1 que celle d'une migration du seul reste benzyle (éq. 1). Par ailleurs, cette migration ne semble pas s'effectuer selon un mécanisme radicalaire car le cours des photo-isomérisations n'est pas modifié si l'on opère au sein du cyclohexane ou du cumène et, en aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence de composés dérivant du radical benzyle. Enfin, nous avons constaté que les γ-pyrannes 1, dont l'énergie de l'état triplet, d'après nos mesures, est de l'ordre de 55 kcal/mole restent inaltérés lors d'essais de photo-isomérisation sensibilisée à l'aide de sensibilisateurs dont les états triplets sont d'énergie supérieure : naphtacènequinone ($E_T = 58\text{-}60$), diacétyle ($E_T = 56$), benzyle ($E_T = 58\text{-}60$), benzophénone ($E_T = 69$).

Cet ensemble de résultats incite à conclure que la photo-isomérisation des γ-pyrannes 1 en α-pyrannes 2 se produit sans doute dans un état singulet et qu'elle est à rapprocher des transpositions sigmatropiques d'ordre 1-3 observées dans d'autres séries [pour des exemples *cf.* (5), (6)].

(*) Séance du 9 décembre 1970.

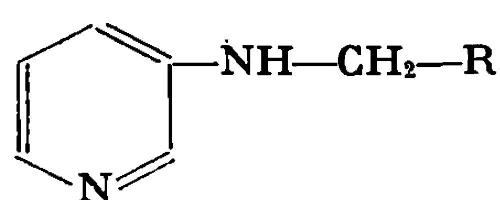
(1) G. Letertre, *Thèse d'Université*, Paris, 1970; P. L. Desbène, Travail en cours.
(2) K. Dimroth, K. Wolf et H. Kroke, *Ann. Chem.*, 678, 1964, p. 183.
(3) R. Srinivasan, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 786.
(4) M. Simalty-Siemiatycki, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1944.
(5) R. C. Cookson, *Quart. Rev.*, 22, 1968, p. 423.
(6) J. A. Berson et G. L. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5503.

(*E. R. A.*
« Oxydation chimique et photochimique »,
Laboratoire de Chimie organique
de l'E.S.P.C.I.,
10, *rue Vauquelin*, 75-*Paris*, 5e.)

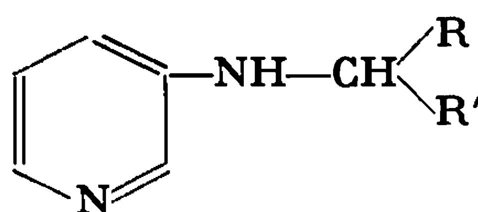
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparations de quelques amines secondaires dérivées de l'amino-3 pyridine*. Note (*) de MM. **Jean Huet**, **Hervé Bouget** et Mme **Armelle Sauleau**, présentée par M. Henri Normant.

On décrit la préparation des amines secondaires dérivées de l'amino-3 pyridine.

Dans une Note précédente [1], nous avons exposé la préparation d'amines secondaires du type I par réduction d'aldimines aliphatiques de l'amino-3 pyridine à l'aide de $LiAlH_4$. Le présent travail permet la généralisation et l'accès aux amines secondaires de type II.



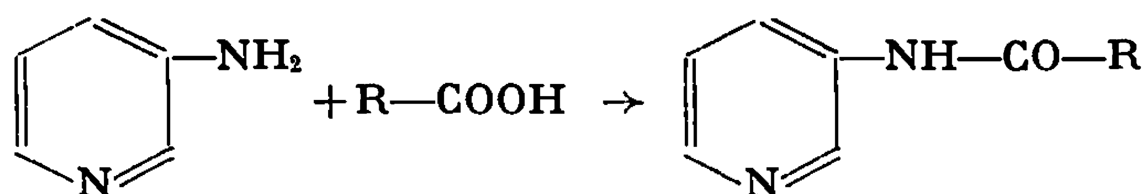
Type I



Type II

1. Préparation des amines de type I. — Nous utilisons ici la réduction d'amides de l'amino-3 pyridine.

a. Préparation des amides. — Les amides sont obtenus selon Fréon et coll. [2] par condensation entre des acides carboxyliques et l'amino-3 pyridine en présence de dicyclohexylcarbodiimide. La réaction est conduite au sein du THF à 0° pendant 24 h.



Les amides obtenus sont distillés ou recristallisés.

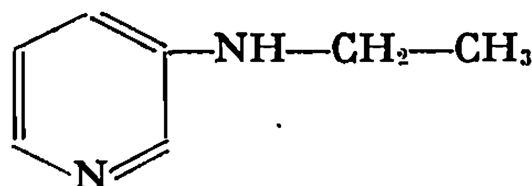
R.	É (°C/mm Hg).	F (°C).	Rdt (%).	Picrate F (°C).
$—CH_3$	–	132	76	–
$—C_2H_5$	–	104	66	–
$—C_3H_7$	144/0,4	–	63	108
$—CH(CH_3)_2$	136/0,4	78	70	172
$—CH_2—CH(CH_3)_2$	152/0,8	70	56	–
$—CH{=}CH—C_6H_5$	–	155	87	–

b. Réduction des amides. — Elle est effectuée par $LiAlH_4$ au sein de l'éther. On obtient des amines I, identiques à celles obtenues par réduction des aldimines.

Ceci a été réalisé pour :

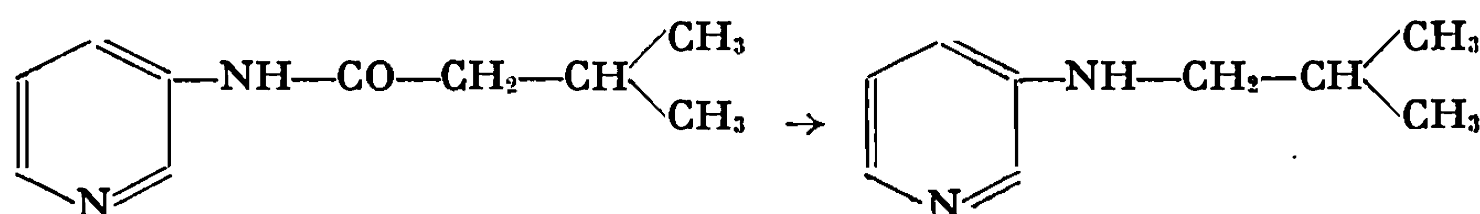
	F (°C). Picrate
$R = -C_2H_5$	152
$R = -C_3H_7$	145
$R = -CH(CH_3)_2$	–

L'intérêt de cette méthode est de permettre l'accès à ces amines dans le cas où l'imine est trop instable. Par exemple, dans le cas où $R = -CH_3$ on a pu préparer :



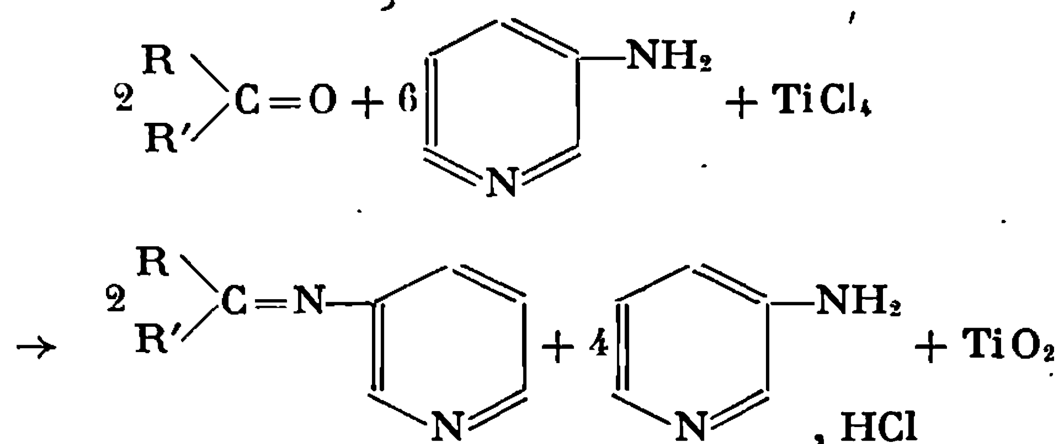
(É(°C/mmHg) 83/0,6; $n_D^{21} = 1{,}5652$; $d_4^{21} = 1{,}0395$) Rdt 58 (%).
Picrate, F(°C) = 112.

De plus, ces amides peuvent être dégradés selon Hofmann par l'hypobromite de sodium, permettant ainsi d'obtenir les amines secondaires homologues inférieurs. Par exemple :



2. Préparation des amines du type II. — Nous utilisons la préparation, puis la réduction des cétimines.

a. Préparation des cétimines. — Elles sont obtenues par action de cétones aliphatiques sur l'amino-3 pyridine. Cette réaction est rendue possible par l'addition de $TiCl_4$ en solution dans l'hexane sur une solution éthérée d'amino-3 pyridine et de cétone [(3), (4)]. Après filtration, les cétimines sont isolées et purifiées par distillation.

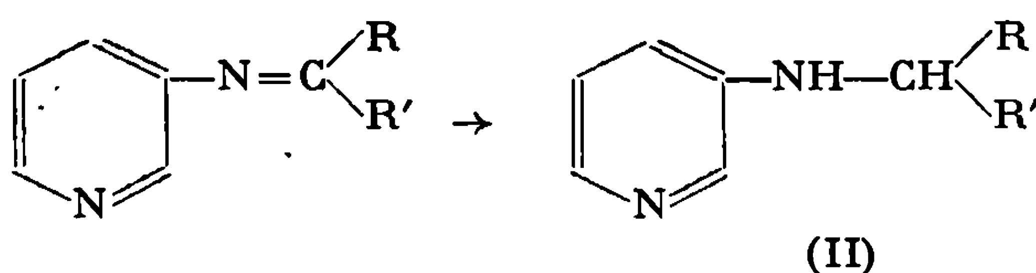


Les cétimines sont des liquides incolores qui s'hydrolysent rapidement.

Seuls les points d'ébullition et les indices de réfraction ont pu être déterminés.

$=C\langle^{R}_{R'}$	É (°c/mmHg).	n_t^D	Rdt (%).
$=C\langle^{CH_3}_{CH_3}$	52/0,3	1,5429/19	70
$=C\langle^{C_2H_5}_{CH_3}$	69-71/0,0	1,5612/18	68
$=C\langle^{CH_3}_{CH(CH_3)_2}$	65-67/0,3	1,5488/22	55
=cyclohexylidène	93/0,3	–	83

b. *Réduction des cétimines.* — $LiAlH_4$ en solution éthérée, conduit aux amines secondaires du type II.



$—CH\langle^{R}_{R'}$	Ep (°c/mm Hg).	F (°C).	n_t^D.	$d_{4/t}$.	Rdt (%).
$—CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$	78/1	–	1,5631/20	1,0265/20	60
$—CH\langle^{CH_3}_{C_2H_5}$	88/0,45	–	1,5562/19	0,9909/10	60
$—CH\langle^{CH_3}_{CH(CH_3)_2}$	85/0,5	–	1,5485/20	1,0015/20	70
—cyclohexyle	114/0,3	92	–	–	80

(*) Séance du 9 décembre 1970.

(1) R. TIOLLAIS, H. BOUGET, J. HUET et A. SAULEAU, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1319.

(2) F. CANAC, C. EGNELL et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 658.

(3) H. WEINGARTEN, J. P. CHUPP et W. A. WHITE, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 3245.

(4) H. WEINGARTEN et W. A. WHITE, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 217.

(Laboratoire de Chimie pharmaceutique,
Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie,
avenue du Professeur-Léon-Bernard,
35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Oxydation contrôlée de la thymidine et de l'acide thymidylique par le permanganate.* Note (*) de MM. **Jean Cadet** et **Robert Téoule**, présentée par M. Louis Néel.

En traitant la thymidine et l'acide thymidylique par le permanganate de potassium en milieu aqueux à pH 3,9, on obtient par oxydation de la double liaison 5,6 du cycle pyrimidique, de façon sélective, les produits dérivés de l'acide hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique.

L'action du rayonnement γ sur la thymidine en solution aqueuse aérée se traduit principalement par une attaque au niveau de la double liaison 5-6 et conduit à la formation de dérivés présentant un degré d'oxydation supérieur ou égal à celui de la base pyrimidique initiale [(1), (2)].

Les difficultés rencontrées dans les essais d'isolement des nombreux produits de radioformation de la thymidine et surtout de l'acide thymidylique nous ont conduits à rechercher l'obtention, par des réactions d'oxydation spécifique, de certains dérivés nucléosidiques ou nucléotidiques de radiolyse comme ceux de l'acide hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique.

L'action du permanganate de potassium sur les bases pyrimidiques et les nucléosides a été étudiée par Jones et coll. [(3), (4)]. Hayatsu en opérant à un pH voisin de la neutralité a limité le processus d'oxydation (5); il a pu mettre ainsi en évidence dans le cas de la thymidine la formation de deux produits principaux : la dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 thymine et l'acide hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique. Dans ces conditions expérimentales, la thymine se comporte vis-à-vis du permanganate de potassium comme les oléfines (6).

Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'influence du pH sur la formation de l'α-cétol dérivé de thymine. En milieu acide (pH 3,9) seul ce dernier est présent, à l'exception de traces du diol-5.6. Tout récemment, Hayatsu vient de publier des résultats expérimentaux qui confirment en grande partie nos observations sur la thymine (7). La réaction a pu être étendue à la thymidine et l'acide thymidylique (*fig.* 1).

Conditions expérimentales. — Un volume d'une solution de $KMnO_4$ 2.10^{-2} M est ajouté à une même quantité d'une solution 10^{-2} M du composé pyrimidique préalablement tamponnée avec NaH_2PO_4 (0,3 M; pH 3,9). La réaction a lieu à température ambiante et sa durée est de 2 mn. Le léger excès de $KMnO_4$ subsistant est alors détruit par addition de bisulfite jusqu'à décoloration du milieu réactionnel.

Le processus d'extraction et le mode de séparation chromatographique de la thymine et de son nucléoside sont identiques. Le précipité blanc floconneux formé au cours de la réaction est éliminé par filtration et la solution est évaporée à sec. La pâte visqueuse obtenue est reprise deux

fois par du méthanol. Le filtrat et les produits de réactions sont chromatographiés pour éliminer les dernières traces de sel. Un système chromatographique donnant d'excellents résultats avec les dérivés de radiolyse des hases et des nucléosides pyrimidiques sur silice MN-S-HR/UV 254 a été mis au point : il s'agit de $CHCl_3$-CH_3OH-H_2O (4 : 2 : 1), phase inférieure additionnée de 5 % CH_3OH et acétate d'éthyle-isopropanol-eau (75 : 16 : 9).

L'isolement du produit d'oxydation de la thymidine 5'-monophosphate s'est révélé plus délicat en raison de la difficulté d'éliminer les sels minéraux. La solution a donc été soumise directement à l'analyse chromatographique. La charge totale déposée sur couche mince de cellulose MN 300 n'excédait pas 15 mg et l'élution avec répétition du développement a été effectuée avec le mélange propanol-eau (10 : 3).

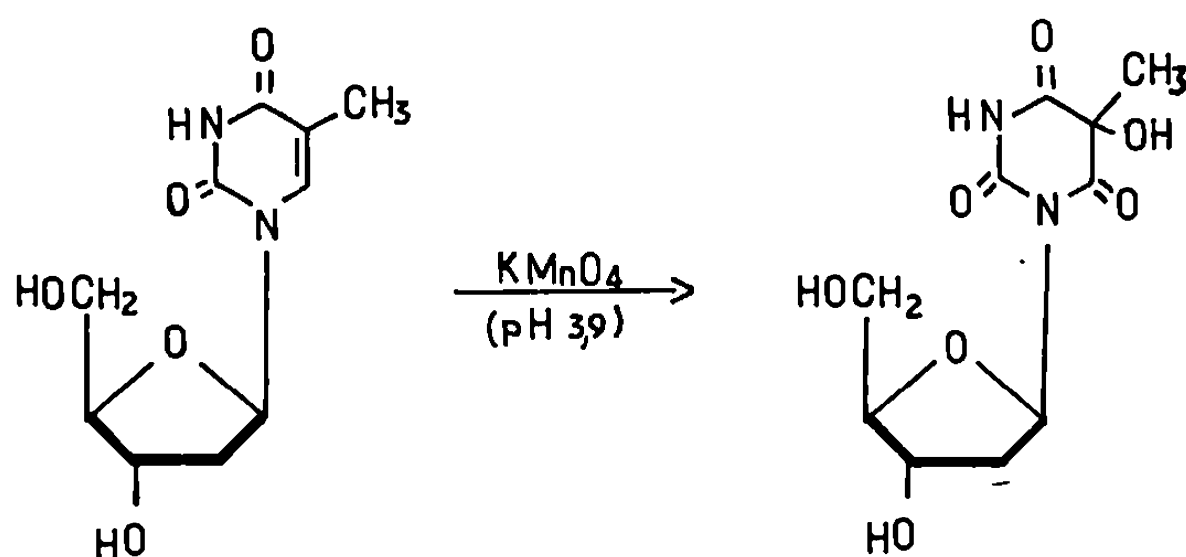


Fig. 1. — Oxydation de la thymidine par le permanganate de potassium dans le tampon phosphate.

Résultats. — 1° *Thymine*. — Le dérivé d'oxydation le plus abondant a été identifié à l'acide hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique après comparaison de ses propriétés chromatographiques et spectrales avec celles du produit obtenu par synthèse selon le procédé de Doumas et Biggs ([8]). La formation de dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 thymine est variable mais elle n'excède jamais 1 %.

2° *Thymidine*. — L'examen de la chromatographie en lumière ultraviolette révèle l'existence d'une zone absorbant légèrement et qui correspond au produit qui se forme presque quantitativement (> 99 %).

Le spectre infrarouge présente une similitude assez étroite dans la région comprise entre 1704 et 1300 cm^{-1} avec celui de l'acide hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique. La position de la bande d'absorption des vibrations d'allongement des groupements carbonyles ($\nu_{CO} = 1718\ cm^{-1}$) semble caractéristique de ce type de produit (*fig.* 2).

L'absence de proton sur le C_6 a pu être vérifiée par spectrométrie RMN à 60 Mc (solvant D_2O, « Varian » A 60). Le groupement méthyle apparaît comme un singulet résonnant à 99 Hz par rapport au TMS placé comme référence externe.

Les protons du sucre présentent des déplacements chimiques en accord avec ceux qui sont décrits pour la thymidine ([9]) :

$\nu(H_{1'}) = 386$ Hz; $\nu(H_{2'}$ et $H_{2''}) = 139$ Hz; $\nu(H_{3'}) = 265$ Hz;
$\nu(H_{4'}) = 231$ Hz; $\nu(H_{5'}$ et $H_{5''}) = 225$ Hz.

L'hydrolyse de ce produit en milieu HBr à 37°C conduit à la formation de l'acide hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique après rupture de la liaison N-glycosidique. Cette substance a été caractérisée par comparaison des R_f chromatographiques et des spectres infrarouges avec ceux du produit témoin.

L'ensemble de ces données permet d'attribuer à ce dérivé la formule de la (β-D-désoxy-2′ ribofuranosyl)-1 oxo-6 hydroxy-5 dihydro-5.6 thymine.

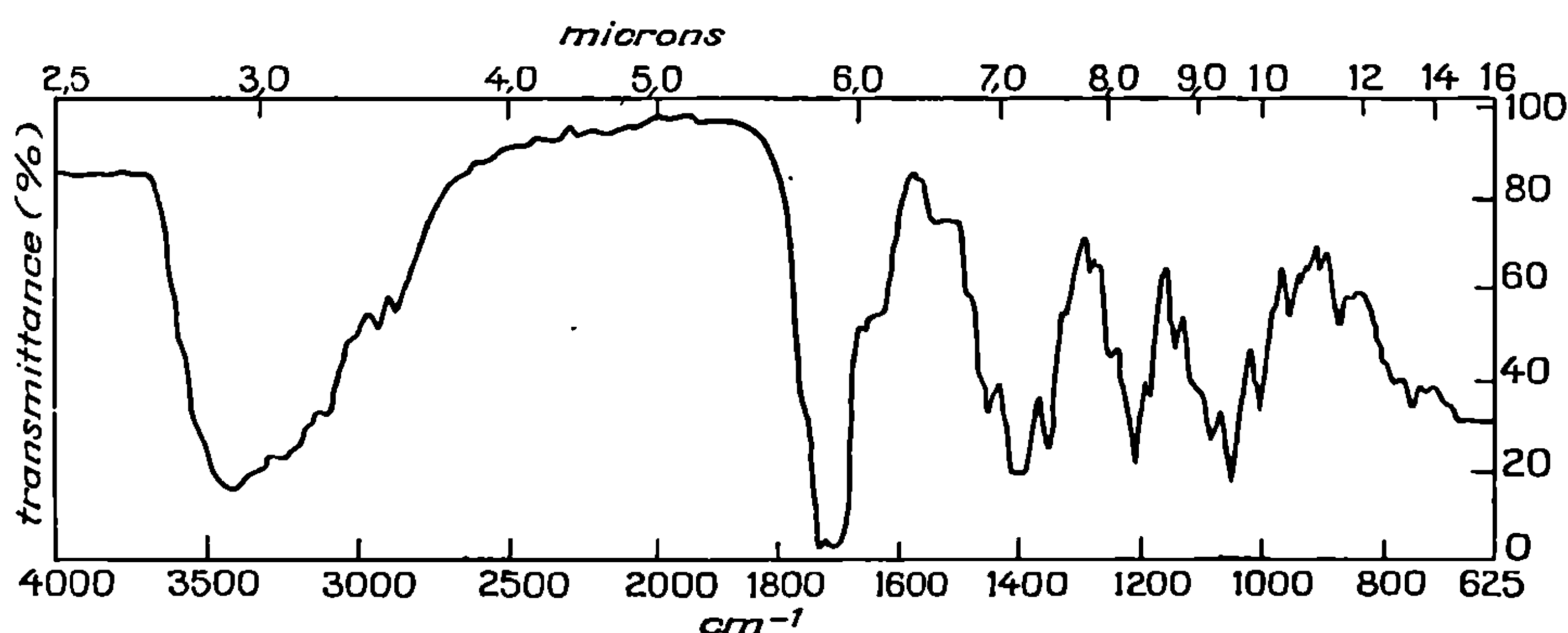


Fig. 2. — Spectre infrarouge de la (β-D-désoxy-2′ ribofuranosyl)-1 oxo-6 hydroxy-5 dihydro-5.6 thymine.

Des traces de composés dihydroxylés ont pu être décelées; il s'agit des deux diastéréoisomères possibles de la (β-D-désoxy-2′ ribofuranosyl)-1 dihydroxy-5.6 dihydrothymine de configuration *cis* ($< 1\%$).

Pour obtenir commodément le spectre de masse, sans cependant modifier la partie pyrimidique du composé, un dérivé plus volatil a dû être recherché. Ainsi, l'oxydation permanganique de la thymidine diacétylée en 3′ et 5′ (10^{-3} M) dans un milieu aqueux non tamponné conduit à la formation des diols *cis* et de l'α-cétol partiellement acétylés.

Le pic moléculaire ($m/e = 358$) obtenu par spectrographie de masse à haute résolution de ce dernier composé (70 eV, introduction directe) est de faible intensité. Les ions de rupture les plus abondants sont enregistrés aux valeurs m/e suivantes : 314, 285, 238, 225, 201, 185, 159, 141, 140, 115, 110, 98, 81, 72, 43. Il est possible d'interpréter tous ces pics en se basant sur les modes de fragmentation propres à l'acide hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique ([10]) et aux dérivés acétylés des carbohydrates. Suivant la classification de Kochetkov et Chizhov ([11]) les séries de fragments A, E donnent pour la partie osidique les ions les plus abondants.

3° *Acide thymidylique.* — Le spectre infrarouge du produit d'oxydation de la thymidine 5′-monophosphate est assez semblable à celui qui est présenté dans la figure 2 sauf dans la région 1200-1000 cm^{-1} où les vibrations du groupement phosphate masquent les autres bandes d'absorption.

L'action du DMSO en présence de dicyclohexylcarbodiimide sur ce monophosphate disodique, suivie d'une hydrolyse acide en milieu HCl N/10 à 100°C pendant 1 h, provoque la libération de l'acide hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique; ce produit a pu être caractérisé par chromatographie sur couche mince. Il est à noter que dans des conditions similaires l'oxydation de l'acide dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 thymidylique ne conduit pas à la formation d'acide hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique.

La connaissance des propriétés chimiques, spectroscopiques et chromatographiques de ces α-cétols doit faciliter leur recherche dans les solutions de thymidine et de thymidine 5′-monophosphate soumises à l'action du rayonnement γ.

La spécificité d'orientation de la réaction d'oxydation à pH 3,9 du nucléoside et du nucléotide de la thymine peut apporter une contribution au développement de techniques très utiles dans l'étude des fonctions biologiques et de la structure primaire des acides nucléiques.

(*) Séance du 9 novembre 1970.

(1) C. Nofre et A. Cier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1326.
(2) R. Téoule et J. Cadet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 927.
(3) M. H. Benn, B. Chatamra et A. S. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1014.
(4) P. Howgate, A. S. Jones et J. R. Tittensor, *J. Chem. Soc.*, (C), 1968, p. 275.
(5) H. Hayatsu et S. Iida, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1031.
(6) K. Wiberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2822.
(7) S. Iida et H. Hayatsu, *Biochim. Biophys. Acta*, 213, 1970, p. 1.
(8) B. Doumas et H. Biggs, *J. Biol. Chem.*, 237 (7), 1962, p. 2306.
(9) R. U. Lemieux, *Can. J. Chem.*, 39, 1961, p. 116.
(10) J. Ulrich, R. Téoule, R. Massot et A. Cornu, *O. M. S.*, 2, 1969, p. 1183.
(11) N. K. Kochetkov et O. S. Chizhov, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 21, 1966, p. 39-92, Academic Press, New York.
(12) Mmes Voituriez et Georges, Mlle Pouchot ont apporté leur collaboration technique à ce travail.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
Laboratoire de Radiobiologie,
Cedex 85.
38-*Grenoble-Gare, Isère.)*

FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE-ET-ONZIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 271.

JUILLET-DÉCEMBRE 1970.

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Photochimie

Spectrochimie

Chromatographie

Métallographie

Physique macromoléculaire

Chimie minérale

Chimie organique

II. — AUTEURS

D

Q

R

W

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55
184463-72

Imprimé en France